

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR
KRISTALLOGRAPHIE
KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL-STRASSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI -NEAPEL

herausgegeben von

P. Niggli
P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 84

1933

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

Inhaltsverzeichnis des 84. Bandes.

Heft 1/2. (Ausgegeben im Dezember 1932.)

	Seite
<i>M. v. Laue</i> , Bestimmung von Teilchengrößen mittels Elektronenbeugung. Bemerkung zu den Versuchen G. P. Thomsons. (Mit 2 Textfiguren)	1
<i>A. Ferrari e R. Curti</i> (Milano), Gli abiti e la struttura cristallina del tartrato acido di potassio. (Con 6 figure)	8
<i>W. Hartwig und A. Johnsen</i> (Berlin), Über Glanz und Lichtbrechung durch- sichtiger Stoffe. (Mit 3 Textfiguren)	14
<i>W. Stenzel und J. Weerts</i> (Berlin-Dahlem), Präzisionsbestimmung von Gitter- konstanten nichtkubischer Stoffe. (Mit 5 Textfiguren)	20
<i>Ernest Gordon Cox</i> (Birmingham), The Crystalline Structure of β -Arabinose .	45
<i>W. Nieuwenkamp und J. M. Bijvoet</i> (Amsterdam), Die Kristallstruktur von Bleibromid $PbBr_2$. (Mit 5 Textfiguren)	49
<i>J. A. A. Ketelaar</i> (Amsterdam), Die Kristallstruktur von PbF_2 . (Mit 1 Textfigur)	62
<i>C. Gottfried</i> (Heidelberg) und <i>C. Schusterius</i> (Berlin-Dahlem), Die Struktur von Kalium- und Ammoniumperchlorat. (Mit 2 Textfiguren)	65
<i>Hikoroku Shôji</i> (Sendai, Japan), Röntgenographische Untersuchungen über die Orientierungsänderung des Kristallgitters bei Modifikationsänderung einer Substanz. (Mit 11 Textfiguren)	74
<i>Sterling B. Hendricks</i> (Washington), Para-Bromochlorobenzene and its Con- genera: Variate Equivalent Points in Molecular Lattices. (With 2 figures)	85
<i>O. Mügge</i> (Göttingen), Zwillingsbau magmatischer Quarze mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur. (Mit 8 Textfiguren)	97
<i>B. Delaunay</i> (Leningrad), Neue Darstellung der geometrischen Kristallographie. Erste Abhandlung. (Mit 18 Textfiguren)	109
<i>J. G. Albright</i> (Chicago), The Crystal Structure of Lithium Sulphate. (With 2 figures)	150
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>Richard Reinicke</i> (München-Planegg), Die Carbonat- bzw. Nitratgruppe des $G1$ - und $G2$ -Typs in Tetraederdarstellung. (Mit 10 Textfiguren)	159
<i>I. Levin and Emil Ott</i> , Observations concerning the structure of interference lines obtained by the powder method. (With 6 figures)	166
<i>G. W. Brindley</i> (Leeds), The relation of atomic sizes to interatomic distances in homopolar crystals	169
<i>C. Gottfried</i> (Heidelberg), Die Raumgruppe des Aflatillits, $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	172
<i>W. Feitknecht</i> , Die Struktur des α -Zinkhydroxyds	173

Heft 3/4. (Ausgegeben im Januar 1933.)

Wilhelm Hofmann (Leipzig), Strukturelle und morphologische Zusammenhänge bei Erzen vom Formeltyp ABC_2 . I. Die Struktur von Wolfsbergit $Cu-SbS_2$ und Emplektit $CuBiS_2$ und deren Beziehungen zu der Struktur von Antimonit Sb_2S_3 . (Mit 5 Textfiguren)	177
Linus Pauling and Ralph Hultgren (Pasadena), The Crystal Structure of Sulvanite, Cu_3VS_4 . (With 3 figures)	204
Linus Pauling and J. Sherman (Pasadena), Note on the Crystal Structure of Rubidium Nitrate. (With 1 Figure)	213
J. L. Hoard (Pasadena), An X-ray Investigation of the 12-Molybdophosphates and Related Compounds. (With 2 figures)	217
J. L. Hoard (Pasadena), The Crystal Structure of Potassium Silver Cyanide. (With 7 figures)	231
F. Laves, Kristallstruktur und Morphologie des Galliums. (Mit 15 Textfiguren)	256
M. Y. Colby and L. J. B. LaCoste (Austin, Texas), The Crystal Structure of Cerussite. (With 1 figure)	299
Jiří Novák (Brno, RČS), Über einige Naphthalin- und Stilbenderivate. (Mit 5 Textfiguren)	310

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

W. Büssem (Berlin-Dahlem) und C. Gottfried (Heidelberg), Die Struktur des Rubidiumferricyanid, $Rb_3Fe(CN)_6$	317
F. Coles Phillips and W. A. Wooster (Cambridge), On the "Pauly method" of determining the refractive indices of liquids. (With 1 figure) . . .	318
Nora Wooster (Cambridge), Note on the Structure of the Trifluorides of the Transition Metals	320
J. Monteath Robertson (London), The Crystal Structure of Anthracene . .	321
V. Rosický (Brno, RČS), Zur Frage der Nomenklatur der Plagioklase. (Mit 1 Textfigur)	323
W. A. Wooster and Nora Wooster (Cambridge), A Graphical Method of interpreting Weissenberg Photographs. (With 3 figures)	327
Bücherbesprechungen	332
Referate IV	R. 129—160

Heft 5/6. (Ausgegeben im Februar 1933.)

W. Vernadsky, Quelques considérations sur l'étude chimique des alumosilicates	337
W. H. Taylor and C. A. Meek (Manchester) and W. W. Jackson (Aberdeen), The Structures of the Fibrous Zeolites. (With 6 figures)	373
H. Heesch (Göttingen), Über topologisch gleichwertige Kristallbindungen. (Mit 25 Textfiguren)	399
W. Faber (Freiberg, Sa.), Zur Kenntnis des Rotnickelkieses. (Mit 4 Textfiguren und 12 Figuren auf 3 Tafeln)	408

	Seite
<i>J. L. Hoard and B. N. Dickinson</i> (Pasadena), The Crystal Structure of Potassium Bromoselenite. (With 2 figures)	436
<i>Linus Pauling</i> (Pasadena), The Crystal Structure of Zunyite, $Al_{13}Si_5O_{20}(OH, F)_{18}Cl$. (With 6 figures)	442
<i>Erwin Sauter</i> (Freiburg in Br.), Zur Auswertung von Faserdiagrammen. (Mit 4 Textfigur)	453
<i>Erwin Sauter</i> (Freiburg in Br.), Zur Kenntnis des Rotations-Röntgengoniometerdiagramms. (Mit 4 Textfiguren)	461
 <i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>Richard Reinicke</i> (z. Z. Danzig-Langfuhr), Grundsätzliches über röntgenometrische Strukturbefunde und die Möglichkeit ihrer Erklärung durch tetraedrische Atomwirkungsbereiche. (Mit 4 Textfiguren)	468
<i>Ludwik Chrobak</i> (New York), X-ray Scattering Power of Metallic Silver for K_{α} Copper Radiation. (With 2 figures)	475
<i>Robert B. Corey and Ralph W. G. Wyckoff</i> (New York), On the Structure of Tetragonal $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	477
<i>Bücherbesprechungen</i>	478
<i>Autorenregister zu Band 84</i>	481
<i>Sachregister zu Band 84</i>	482

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Bestimmung von Teilchengrößen mittels Elektronenbeugung.

Bemerkung zu Versuchen G. P. Thomsons.

Von

M. v. Laue.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die Bestimmung der Größe von ultramikroskopischen Kristallteilchen mittels Röntgenstrahlen ist bekannt; man schließt dabei von der Breite von Debye-Scherrer-Ringen auf die linearen Abmessungen von Teilchen, die regellos durcheinander liegen. Auf dieselbe Art hat man auch bei Elektronenbeugung Teilchengrößen bestimmt. Aber weniger bekannt scheint zu sein, daß G. P. Thomson¹⁾ mittels Elektronenbeugung die mittlere Größe von Kristallsplittern bestimmt hat, welche alle zueinander parallel stehen. Das scheint uns besonders interessant, weil ein solcher Fall bei den Röntgenstrahlen nie vorgekommen ist, und auch schwerlich vorkommen wird. Denn die Metallteilchen (*Cu* oder *Ag*), an denen G. P. Thomson arbeitet, bilden auf der Oberfläche eines massiven Einkristalls eine Schicht, viel zu dünn, um im Röntgendiagramm gegenüber den tiefer liegenden, zusammenhängenden Teilen des Kristalls aufzukommen.

Thomson hat diese Verhältnisse durchaus richtig erkannt; wenn wir hier seine Versuchsergebnisse einer Darstellung unterziehen, die sich mehr als die seinige an die bei den Röntgenstrahlen entwickelten mathematischen Methoden anschließt, so möchten wir dies vor allem damit rechtfertigen, daß dabei vielleicht die Bedeutung dieser schönen Versuche in helleres Licht gerückt wird, und nur ein wenig auch damit, daß wir glauben, seine Überlegungen noch etwas verfeinern zu können.

Daß wir diese für Röntgenstrahlen entwickelte Methode ohne Rücksicht auf das innere Potential der beugenden Kristalle übertragen, könnte bedenklich erscheinen, hätte sich nicht im Versuch immer wieder ergeben, daß dies bei Pulverdurchstrahlungen mit Elektronen nicht in die Er-

1) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. **133**, 1. 1930.

scheinung tritt¹⁾). Hinzu kommt, daß Thomson mit Elektronen von 30 000—50 000 Volt arbeitet, denen gegenüber die etwa 15 Volt des inneren Potentials von Kupfer auf jeden Fall wenig in Betracht kommt.

Die de Broglie-Wellenlänge für Elektronen von 30 000 Volt ist $6,96 \cdot 10^{-10}$ cm, also 50—100mal kleiner die Translationen der Raumgitter. Da die Translationen des reziproken Gitters zu letzteren umgekehrt proportional sind, ist λ^{-1} also ebensovielmal größer als diese.

Ewalds Konstruktion (Fig. 1) beruht bekanntlich auf der Gleichung

$$\frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda} = \sum h_i b_i, \quad (1)$$

welche den Einheitsvektoren \hat{s}_0 und \hat{s} , die die Richtung des einfallenden und des abgebeugten Strahles kennzeichnen, mit den drei Translationen b_i des reziproken Gitters verknüpft. Die h_i sind dabei für große Kristalle streng ganzzahlig. Für kleine Kristallite sind aber Abweichungen zulässig, um so beträchtlichere, je kleiner die Kristallite sind. Sind somit beim großen Kristall im Raume des reziproken Gitters nur die Gitterpunkte Träger der Interferenzfunktion, so sind dies bei einer großen Zahl kleiner gleichzeitig durchstrahlter Kristalle gewisse einander kongruente

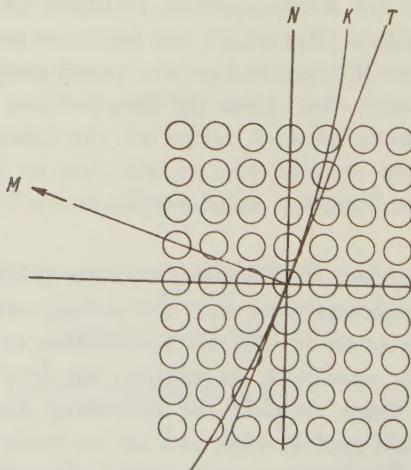


Fig. 1. Darstellung des reziproken Gitters (unter Fortlassung der dritten Dimension) mit der Ausbreitungskugel K und ihrer Tangentialebene T . Der Berührungs punkt ist der Nullpunkt 0 des reziproken Gitters. Um jeden Gitterpunkt ist das zugehörige Intensitätsgebiet in Form eines Kreises abgegrenzt.

1) Siehe z. B. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. 125, 355. 1929; F. Kirchner, Ann. Physik 11, 753. 1931.

und parallel liegende Gebiete (Interferenzgebiete) um jeden Gitterpunkt. Beim Kupfer muß man der Ausdehnung der Kristalliten keine Vorzugsrichtung zuschreiben, deswegen sind diese Interferenzgebiete Kugeln. Beim $NaCl$ ist das anders (siehe unten).

Ewalds Konstruktion beschreibt nun bekanntlich um den Punkt M im Raume des reziproken Gitters, welcher vom Nullpunkt 0 den Abstand $-\frac{s_0}{\lambda}$ hat, die Ausbreitungskugel mit dem Radius $\frac{1}{\lambda}$. Wo sie außer dem Nullpunkt einen Gitterpunkt trifft, tritt ein Interferenzstrahl auf. Hier aber treten schon Interferenzstrahlen auf, wenn die Ausbreitungskugel eins jener Interferenzgebiete schneidet. Die Zahl dieser Fälle wird mit zunehmender Ausdehnung der Gebiete, d. h. abnehmender Größe der Kristallite, wachsen. Dies, sowie die Größe des Kugelradius $\frac{1}{\lambda}$ gegen die Translationen des reziproken Gitters erklärt (siehe Fig. 1) den Reichtum an Interferenzpunkten, den Thomsons Aufnahmen in wenigen Grad Winkelabstand vom einfallenden Strahl zeigen. Allerdings wäre im allgemeinen auch in größeren Abständen das Auftauchen neuer Interferenzpunkte zu erwarten, wenn man die Kristallitgröße herabsetzt. Nur fehlen darüber die Beobachtungen.

Natürlich sind die nach dieser Konstruktion möglichen Interferenzpunkte (genauer: Interferenzflächen) nicht alle gleich hell. Ganz abgesehen von dem Struktur- und dem Atomfaktor, die beide Intensitätsunterschiede bedingen (beim flächenzentrierten Gitter müssen auch hier die Punkte mit gemischten Indizes ganz fehlen), wird ein Punkt um so heller auftreten, je näher die Ausbreitungskugel dem Zentrum des zugehörigen Interferenzgebietes kommt. Denn einmal wird das Flächenstück der Ausbreitungskugel innerhalb dieses Gebietes um so größer, und zweitens ist ja das Zentrum Sitz der größten Intensität.

Freilich wird die Intensitätsabnahme vom Zentrum nach außen nur dann monoton vor sich gehen, wenn die durchstrahlten Kristalliten nach Größe und Form, trotz Übereinstimmung in der Größenordnung, wesentlich verschieden sind. Wären sie alle gleich, so müßte die Intensität innerhalb jedes Interferenzgebietes noch Maxima und Minima haben. Dann ließe sich nicht ohne weiteres aus der Helligkeit eines Punktes auf die Lage des entsprechenden Gitterpunktes zur Ausbreitungskugel schließen.

Thomson selbst deutet seine Beobachtungen ganz ähnlich, nämlich als Schnitte einer zum einfallenden Strahl senkrechten durch den Nullpunkt des reziproken Gitters gelegten Ebene mit diesem Gitter (S. 7);

und er fügt (S. 13 unten) ausdrücklich hinzu, daß auch solche Punkte des Gitters in Betracht kommen, die nicht genau auf dieser Ebene liegen. Diese Ebene aber ist die Tangentialebene T der Ausbreitungskugel (siehe Fig. 1). In kleinen Winkelabständen vom einfallenden Strahl fallen Kugel und Tangentialebene so nahe zusammen, daß der Unterschied zwischen Thomsons und unserer Deutung wenig erheblich wird. Ganz zu vernachlässigen scheint er uns freilich nicht, wie wir weiter unten ausführen wollen.

Betrachten wir aber zuvor einige der von Thomson hervorgehobenen Ergebnisse eingehender:

1. Nach Thomson (S. 5 unten) ist jeder Interferenzpunkt durch drei Indizes h_i zu kennzeichnen, und sein Winkelabstand vom Durchstoßpunkt ist

$$\chi = \frac{\lambda}{a} \sqrt{\sum h_i^2}.$$

Dies ist aber eine Annäherung an die bekannte, auch aus Ewalds Konstruktion folgende Formel:

$$2 \sin \frac{\chi}{2} = \frac{\lambda}{a} \sqrt{\sum h_i^2}.$$

2. Nach Thomson (Punkt 6 auf S. 6) gehören die Indizes der Interferenzmaxima, als Millersche Flächenindizes gedeutet, den Netzebenen eines Zonenverbandes an. Das ist nach der Figur 1 streng richtig, wenn der einfallende Strahl in der Zonenachse liegt, genähert aber auch sonst, da ja jede Richtung des Raums einer Zonenachse nahe liegt. Und auf Genauigkeit kommt es hier wegen der Größe der Intensitätsgebiete nicht an.

3. Während die unter 1 und 2 besprochenen Sätze gegenüber der Thomsonschen Konstruktion kaum etwas Neues bringen, ist der folgende Satz schon interessanter. Thomson sagt (s. Punkt 9 auf S. 6), daß bei einer Drehung des Kupferkristalls um eine zur Einfallsebene senkrechte Achse die Interferenzpunkte sich nicht verschieben, sondern nur in der Intensität wechseln. Dieser Drehung entspricht in Fig. 1 eine gleich große Drehung des reziproken Gitters um eine zur Einfallsebene senkrechte Achse durch den Nullpunkt. Dabei beschreiben alle Gitterpunkte Kreise um diese Achse, und treten bei ihrer Bewegung senkrecht durch die Ebene T . Die Drehung hat also in der Tat zur Folge, daß diese Ebene (bzw. die von ihr kaum zu unterscheidende Kugel K) in die kugelförmigen Intensitätsgebiete mehr oder minder tief eintaucht, daß die Interferenzpunkte somit an Helligkeit wechseln. Aber der Mittelpunkt eines solchen Schnitt-

fläche der Ebene T mit einem Intensitätsgebiet bleibt bis auf Unbeobachtbares am gleichen Orte.

Warum aber verschieben sich Thomsons Interferenzpunkte am Steinsalz bei solcher Drehung? (S. 18 Mitte.) Auch hier gibt Thomson selbst die Erklärung an die Hand. Die Oberfläche von Steinsalz wird nämlich von einem in sich völlig zusammenhängenden Gitter gebildet, oder doch von Gitterblöcken, die in Richtung der Oberfläche ungleich größer sind, als bei den beiden Metallen. In der Tiefenrichtung hingegen ist die zur Interferenz beitragende Schicht wegen der geringen Eindringtiefe fast streifend auftreffender Elektronen sehr beschränkt. Die Intensitätsgebiete sind in diesem Falle Nadeln, senkrecht zur Kristalloberfläche, in deren Mitte je ein Gitterpunkt des reziproken Gitters liegt¹⁾. Bei der Drehung durchsetzen nun zwar diese Mittelpunkte die Ebene T senkrecht. Da aber die Nadeln nicht zu T parallel liegen, muß der Durchstoßpunkt einer Nadel durch sie trotzdem bei der Drehung wandern.

4. Nach Thomson (Punkt 2, S. 6) erscheinen in der Einfallsebene »Reflexe von der freien Oberfläche des Kristalls«. Diese zunächst erstaunliche Beobachtung findet ihre Deutung nach Fig. 1, sobald man bedenkt, daß Thomson mit fast streifend einfallenden Elektronen arbeitet. Ist etwa N in Fig. 1 das Lot der freien Oberfläche, so liegt der einfallende Strahl MO fast senkrecht zu N , und die Ebene T durchsetzt eine ganze Reihe von Intensitätsgebieten, die zu Gitterpunkten auf N gehören. Wir lassen dahingestellt, ob man zu einer mehr ins einzelne gehenden Deutung nicht schon die Ebene T durch die Kugel K ersetzen müßte. Bei großen Kristallen liegt es hingegen, wie bekannt so, daß nur unter Voraussetzung der Braggschen Interferenzbedingung für den Einfallswinkel die Kugel K gerade durch einen auf N liegenden Gitterpunkt hindurchgeht.

Daß aber der Ersatz der Kugel K durch die Ebene T nicht immer ausreicht, können wir an Thomsons Abb. 6 auf Tafel I zeigen. Die Grenzebene des Cu-Kristalls war 331, die Elektronen hatten 43 600 Volt Spannung durchlaufen²⁾. Thomson gibt auf ihr sechs starke Interferenzen an und eine schwache. Das Original seiner Aufnahme läßt aber im ganzen 14 Punkte erkennen, welche die Tabelle I mit ihren Indizes aufzählt (siehe

1) F. Kirchner, Ann. Physik 13, 38. 1932 bez. S. 53.

2) Für briefliche Angabe der Spannung und die leihweise Überlassung der Originalaufnahme möchte ich Herrn Thomson auch hier danken. Ich möchte erwähnen, daß er der hier angegebenen Indizierung auch bei den in seiner Veröffentlichung nicht genannten Punkten vollkommen zustimmt.

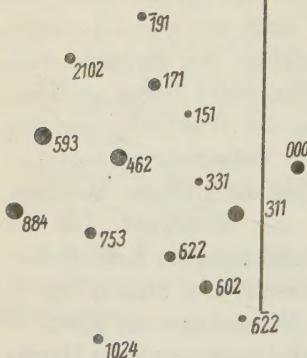


Fig. 2. Die Gerade gibt den im Photogramm deutlich erkennbaren Schatten wieder, den der Kristall wirft. Sie entspricht also dem Schnitt der Kristallfläche mit der photographischen Platte.

die Skizze, Fig. 2). Einer der stärksten Interferenzpunkte hat die Indizes 884. Warum tritt nicht auch der Punkt 442 auf, dessen Strukturfaktor doch nicht Null ist¹⁾? Geht die Ebene T durch das Interferenzgebiet um 884, so geht sie erst recht durch das um 442. Somit reicht die an die Ebene T anknüpfende Überlegung nicht aus; man muß zu der Kugel K übergehen.

Dann aber erklären sich wohl auch die Einzelheiten der Aufnahme. Der Spannung 43 600 Volt entspricht nach der relativistischen de Broglie-Formel die Wellenlänge $\lambda = 5,75 \cdot 10^{-10}$ cm, die Gitterkonstante des Kupfers ist $a = 3,61 \cdot 10^{-8}$ cm. Also ist

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{62,75}{a},$$

d. h. der Radius der Kugel K in Fig. 1 ist

Tabelle I.

Indizes	Intensität	ΔR
311	stark	0,000
602	stark	+0,002
462	stark	+0,014
753	stark	+0,001
593	stark	0,000
884	stark	+0,011
1024	mittel	-0,072
331	schwach	+0,202
622	schwach	+0,174
171	schwach	+0,202
2102	schwach	+0,172
151	schwach	-0,129
191	schwach	+0,060
622	schwach ²⁾	-0,106
442	Null	-0,276

1) Punkt 442 müßte in Fig. 2 in der Mitte der von 000 nach 884 führenden Geraden liegen. Ein anderer, schwach, aber deutlich auftretender Punkt ist 622; die Frage, warum nicht auch 311 auftritt, läßt eine einfache geometrische Beantwortung zu: Dieser Strahl führt in das Innere des Kristalls, er läge in Fig. 2 rechts von den Geraden, wird somit absorbiert. 2) Nach Mitteilung von Herrn Thomson kann dieser Strahl, der (wie auch an Fig. 2 zu erkennen) fast streifend die Kristallfläche verläßt, durch zufällige Unebenheiten dieser geschwächt sein.

62,75mal größer als die Würfelkante des reziproken Gitters. Wie man mittels einfacher Rechnung und einigen Probierens aus der Aufnahme entnimmt, müssen die Richtungskosinus des einfallenden Strahles, bezogen auf die 3 Würfelkanten des Gitters, etwa gewesen sein:

$$\beta_{01} = -0,268, \quad \beta_{02} = -0,070, \quad \beta_{03} = +0,962.$$

Mit diesen Zahlen sind die Abstände ΔR der Tabelle I berechnet, in welchen die Ausbreitungskugel an den Punkten des reziproken Gitters vorbeiführt. Als Einheit ist die Würfelkante des reziproken Gitters benutzt. Das +-Zeichen bedeutet, daß der Punkt außerhalb, das --Zeichen, daß er innerhalb der Ausbreitungskugel liegt. Wie man sieht, ist $|\Delta R|$ bei den 6 starken Punkten höchstens 0,041, bei dem mittelstarken 0,072; bei 5 schwachen (den Punkt 622 können wir außer acht lassen) liegt $|\Delta R|$ zwischen 0,129 und 0,202. Bei dem vermißten Punkt 442 hingegen ist $(\Delta R) = 0,276$. Unerklärt bleibt nur die geringe Intensität des Punktes 191¹⁾. Der Halbmesser der kugelförmigen Interferenzgebiete muß daher etwa $\frac{1}{4}$ der genannten Einheit betragen.

Der Schluß von dieser Feststellung auf die Teilchengröße kann natürlich nur die Größenordnung bestimmen. Nimmt man an, jedes Teilchen sei ein Würfel von der Kantenlänge $N \cdot a$, und setzt man voraus, die Zahl N schwanke für die verschiedenen Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit zwischen $M+1$ und $2M$, so hat man die Funktion

$$f(x) = \sum_{M+1}^{2M} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} Nx}{\sin^2 \frac{1}{2} x}$$

zu diskutieren; und zwar hat man zu fragen, wie sich $f(\frac{1}{2}\pi)$ zum Maximalwert $f(0)$ verhält. Denn $x = \frac{1}{2}\pi$ entspricht dem oben festgestellten Grenzwert $|\Delta R| = 0,25$. Wenn dann eine Intensität noch wahrnehmbar sein müßte, für welche dies Verhältnis 1/100 beträgt, so kommt man etwa auf $M = 16$, was dem Mittelwert 12 von N entspricht. Die mittlere Ausdehnung der Teilchen wäre also gleich $12 \cdot 3,5 \cdot 10^{-8} = 4,2 \cdot 10^{-7}$ cm. Hr. Thomson schätzt auf $2 \cdot 10^{-6}$ cm, was man wohl auf den Unterschied der Abschätzungsverfahren zurückführen muß.

1) Wenn sich nicht doch noch experimentelle Gründe für eine Schwächung dieses ganz am Rande der Aufnahme gelegenen Punktes finden lassen, so könnte man vielleicht daran denken, daß nach Seite 3 unter Umständen der Zusammenhang zwischen der Helligkeit und $|\Delta R|$ kein so einfacher ist, wie hier angenommen.

Gli abiti e la struttura cristallina del tartrato acido di potassio^{1).}

Di

A. Ferrari e R. Curti (Milano).

(Con 6 figure.)

I cristalli di tartrato acido di potassio presentano, secondo il modo col quale sono stati ottenuti, diversi abiti cristallini di cui tre sono descritti nel trattato di cristallografia del Groth²⁾ e due altri furono ritrovati recentemente da Marg. W. Porter^{3).}

Nel corso delle ricerche intraprese sulla struttura cristallina di questa sostanza abbiamo avuto occasione di ottenere un'abito completamente diverso da quelli fino ad ora descritti.

Quest'abito, che viene presentato dai cristalli di tartrato acido di potassio ottenuti facendo scendere lentamente dell'acido acetico in una soluzione di sale di Seignette, è rappresentato dalla fig. 1. In questa combinazione si ritrova sempre molto sviluppato il prisma m (110) e

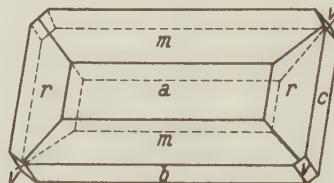


Fig. 1.

quello r (101), in alcuni cristalli compare anche con dimensioni notevoli la faccia di base a (100) che è però sempre mal formata e presenta delle figure di accrescimento. Solo in pochi cristalli compaiono le facce b (040) e c (001) che pur essendo ben formate presentano sempre piccolo sviluppo. Estremamente rara e sempre piccolissima è la faccia v (031).

1) Eine deutsche Zusammenfassung steht am Ende der Arbeit.

2) P. Groth, Chem. Kryst. 8, Leipzig 1910, S. 318.

3) Z. Krist. 68, 531. 1928.

Gli angoli misurati sono:

	N. lettura	Valori limiti	Valore medio
m^m $(110)^{(110)}$	9	$69^{\circ}53'$, $70^{\circ}43'$	$70^{\circ}37'$
m^r $(110)^{(101)}$	12	$53^{\circ}08'$, $54^{\circ}58'$	$54^{\circ}41'$
r^r $(101)^{(101)}$	7	$92^{\circ}05'$, $93^{\circ}49'$	$92^{\circ}47'$
c^r $(004)^{(101)}$	1	—	$45^{\circ}42'$
b^v $(010)^{(031)}$	1	—	$23^{\circ}53'$.

Il rapporto $x:y$ calcolato dall' angolo fra m^m è 0,707, quello $z:x$ da c^r e da r^r è rispettivamente 1,025 e 1,048 da cui si ottengono per $y:z$ i valori 1:0,7247 e 1:0,7441. Le misure degli angoli sono tali da non permettere una maggiore esattezza.

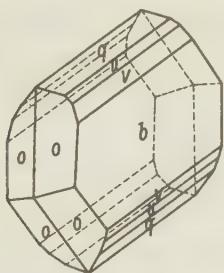


Fig. 2.



Fig. 3.

Dalle soluzioni in acqua calda del tartrato acido di potassio per raffreddamento si ottengono invece i cristalli tabulari secondo b (010) della forma abituale della fig. 2 che presentano oltre la faccia b , sempre assai sviluppata, il bisfenoide o (111) di medio sviluppo e i prismi q (011) e v (031) sempre assai piccoli.

Le due forme della fig. 1 e della fig. 2 sono a prima vista così diverse da averci fatto ritenere, in un primo tempo, trattarsi di due forme cristalline diverse.

Le misure che abbiamo poste avanti mostrano però che i cristalli della fig. 1 sono rombici e i rapporti assiali sono praticamente eguali a quelli che già erano stati trovati negli abiti cristallini del tartrato acido di potassio precedentemente noti, per cui si conclude che essi non sono che un nuovo abito della sola forma cristallina del tremor di tartaro oggi conosciuta.

Per aggiunta di acido fosforico al sale di Seignette si ottengono cristalli aghiformi con facce striate nella direzione dell' allungamento che non permettono misure al goniometro e che presentano una geminazione

caratteristica a coda di rondine (fig. 3) il cui angolo rientrante può essere misurato solo in modo grossolano e presenta un valore vicino a 98° .

Per lo studio röntgenografico del tartrato acido di potassio abbiamo dapprima eseguiti i fotogrammi di Laue secondo le facce a (100), b (040) e c (001) dei cristalli della forma rappresentata dalla fig. 1. Quest'ultima faccia si ottiene con grande facilità per sfaldatura.

Questi fotogrammi sono rappresentati schematicamente assieme alle loro proiezioni gnomoniche nelle fig. 4, 5 e 6 e presentano ciascuno due assi di simmetria come si deve riscontrare in una sostanza rombica della classe oloedrica nei fotogrammi secondo queste direzioni, i rapporti assiali che si calcolano sono in accordo con quelli stabiliti in precedenza da diversi autori sulla base delle misure degli angoli e coi nostri.

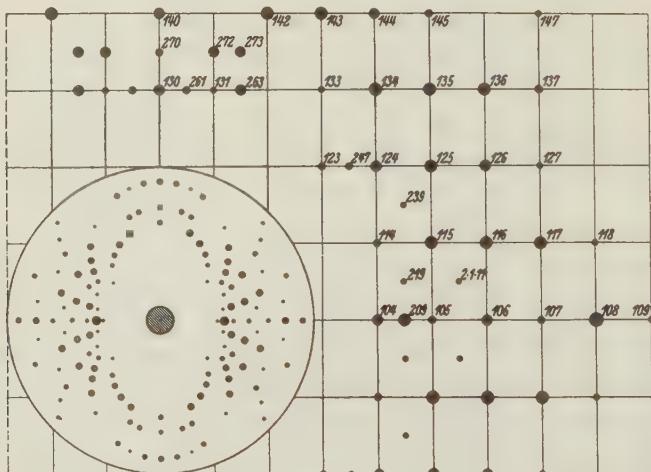


Fig. 4. Fotogramma di Laue secondo (100).

Da un fotogramma eseguito col metodo del cristallo rotante secondo la faccia 010 ed il cui calcolo è esposto nella tabella I, si ricavano le seguenti dimensioni della cella elementare:

$$a = 7,614 \text{ \AA}$$

$$b = 10,70 \text{ »}$$

$$c = 7,80 \text{ »}$$

Ammettendo che nella cella siano contenute 4 molecole, si calcola la densità 4,965 che si accorda bene con quella sperimentale 4,956¹⁾.

1) Groth, loc. cit.

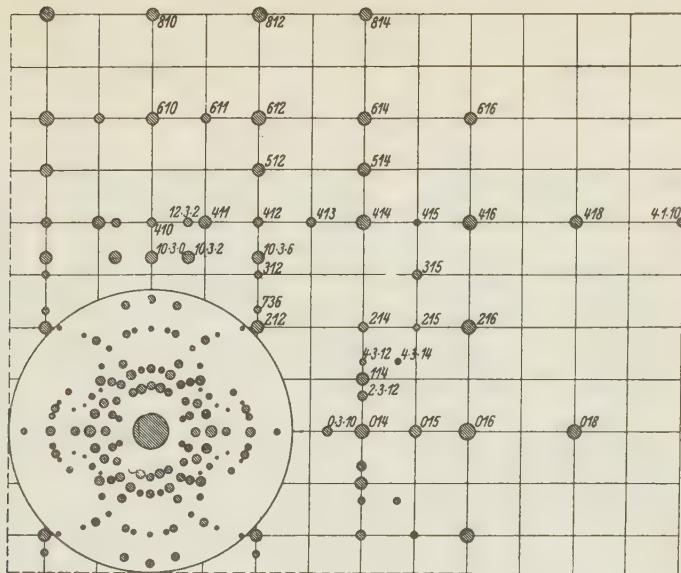


Fig. 5. Fotogrammo di Laue secondo (010).

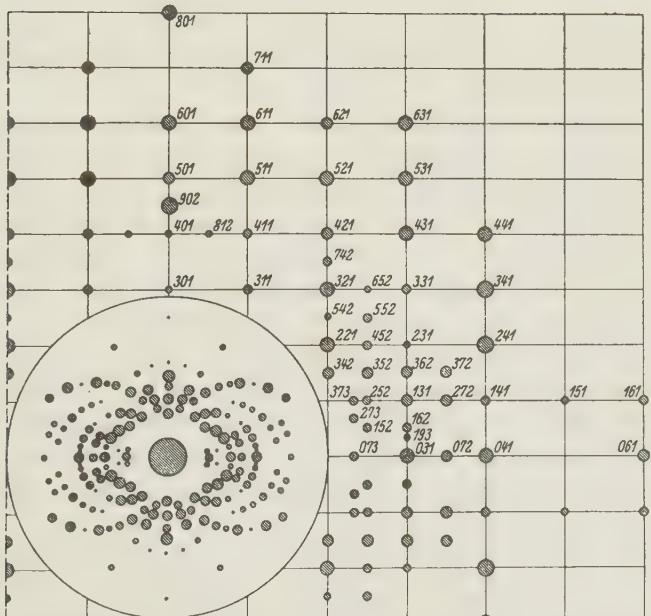


Fig. 6. Fotogrammo di Laue secondo (001).

Tabella I°.

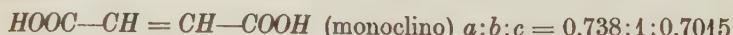
N.	Intensità osservata	$\theta/2$	sen $\theta/2$	d	$h_1 h_2 h_3$	b
1	d	14,55	0,2512	3,850	002	10,57
2	md	15,55	2672	3,619	042	10,59
3	md	17,30	2974	3,252	031	10,73
4	mf	21	3584	2,698	040	10,79
5	md	27,75	4656	2,077	051	10,77
6	mf	32,65	5394	1,793	060	10,76
7	md	33,35	5541	1,745	061	10,74
8	d	34,30	5635	1,716	034	10,72
9	md	36,55	5955	1,624	062	10,72
10	d	41,05	6567	1,472	063	10,72
11	md	42,85	6773	1,428	035	10,69
12	d	46,35	7236	1,336	080	10,69
13	mf	47,20	7337	1,318	(073) (084)	(10,71) (10,70)
14	d	54,45	8136	1,189	083	10,69
15	f	58,50	8526	1,134	092	10,67
16	mf	65,25	9082	1,065	037	10,71
17	md	73,35	9581	1,009	094	10,67

Sarebbe di grande interesse, in relazione al potere rotatorio del tartrato, lo stabilire le posizioni degli atomi nella cella elementare ma non è facile l'arrivarvi per la complessità della molecola e per il basso potere rifrangente degli atomi che la compongono.

Le dimensioni della cella elementare e la sfaldatura ci permettono però di avanzare qualche ipotesi sulla posizione degli atomi nella cella elementare. Infatti, ammesso l'incremento della lunghezza della catena degli idrocarburi per un CH_2 di circa 2,5 Å, la lunghezza della catena costituita da 4 atomi di carbonio dovrebbe essere di poco superiore a 10 Å e quindi coinciderebbe con la lunghezza dello spigolo b per cui è verosimile che la catena sia orientata secondo l'asse delle y .

La sfaldatura assai netta secondo (001) ci porta a ritenere che la maggior parte degli atomi sia stratificata secondo piani paralleli a (001).

Infine dobbiamo mettere in evidenza che, a parte il diverso sistema cristallino, esiste una certa analogia fra le dimensioni della cella dell'acido maleico e quella del *d*-tartrato acido che contengono lo stesso numero di molecole:



$$\beta = 117^\circ 7' \quad a = 7,49 \quad b = 10,14 \quad c = 7,12$$



La ragione dell' analogia stà verosimilmente nel fatto che l'ossatura della molecola nei due composti è costituita in entrambi i casi da una catena di 4 atomi di carbonio.

Zusammenfassung.

Die Kristalle von Kaliumditartrat, welche erhalten werden, indem man in Seignettesalz langsam Essigsäure tropfen lässt, besitzen einen bis heute an diesem Salz noch nicht beobachteten Habitus. Derselbe ist gekennzeichnet durch eine Entwicklung großer Prismen m (110) und r (101) und untergeordneter Ausbildung von a (100), das schlecht ausgebildet erscheint, neben b (010), c (004) und v (031). Verwendet man statt der Essigsäure Phosphorsäure, so erhält man schlecht ausgebildete und verzwilligte Kristalle.

Die Elementarzelle des Kaliumditartrats hat die folgenden Dimensionen: $a = 7,614 \text{ \AA}$, $b = 10,70 \text{ \AA}$, $c = 7,80 \text{ \AA}$. Sie enthält vier Moleküle $C_4H_4O_6KH$. Die Kette der Kohlenstoffatome des Moleküls liegt wahrscheinlich längs der b -Achse.

R. Università. Istituto di Chimica Generale e Chimica Fisica, Milano,
luglio 1932, X.

Ricevuto il 30 luglio 1932.

Über Glanz und Lichtbrechung durchsichtiger Stoffe.

Von

W. Hartwig und A. Johnsen in Berlin.

(Mit 3 Textfiguren.)

I.

Für den Glanz der Mineralien sind seit A. G. Werner um 1800 Ausdrücke wie Glasglanz, Diamantglanz, Metallglanz, Perlmutterglanz, Seidenglanz, Fettglanz gebräuchlich geworden. Die ersten drei von diesen Ausdrücken kennzeichnen wachsende Reflexintensität ebener Flächen; »Perlmutterglanz« und »Seidenglanz« dagegen bedeuten Reflexion nebst Interferenz, entstanden durch mehr oder weniger gesetzmäßige Inhomogenität des beleuchteten Mediums; das Wort »Fettglanz« endlich wird anscheinend nur auf die Reflexion unebener Flächen angewendet.

Die nicht quantitativen Intensitätsbezeichnungen Glasglanz, Diamantglanz, Metallglanz kann man offenbar durch quantitative Angaben ersetzen, wenn man die Reflexintensitäten entweder photometriert oder nach der Formel von A. Fresnel (1823) berechnet; diese Formel gilt freilich nur dann, wenn die verwendeten Stoffe für die auffallenden Wellen durchlässig sind.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich lediglich mit Fresnels Formel, wobei das besondere Problem am Anfang des nächsten Kapitels formuliert wird.

Man kann die Reflexionsformel so schreiben:

$$G = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i - r)}{\operatorname{tg}^2(i + r)} \right\}. \quad (1)$$

Hierin ist G der »Glanz«, als reflektierte Lichtintensität in Bruchteilen der auffallenden ausgedrückt; i bedeutet den Einfallswinkel paralleler, monochromatischer, unpolarisierter Strahlen in Luft¹⁾ und r den Brechungswinkel im Stoff, der einfachbrechend²⁾ angenommen wird;

1) Eigentlich im leeren Raum.

2) Wie sich Formel (1) für doppeltbrechende Kristalle ändert, ist von A. Johnsen in Ber. Berl. Akad. 24, 504. 1931 auseinandergesetzt.

die Grenzfläche ist als Ebene gedacht. Von den beiden Summanden in (1) bedeutet der erste die parallel der Einfallsebene polarisierte Intensitätskomponente, der zweite die senkrecht dazu polarisierte.

Für $i = r = 0$, also für senkrechte Inzidenz, wird der »Glanz« gleich dem sog. »Reflexionsvermögen« und (1) nimmt die bekannte einfache Form an

$$G = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2, \quad (2)$$

wo n den Brechungsindex des betr. Stoffes darstellt. In diesem Sonderfall wächst, wie man aus (2) leicht ersieht, der Glanz stetig mit wachsender Lichtbrechung, und zwar von $G=0$ für $n=1$ bis $G=1$ für $n=\infty$.

II.

Wir wollen im folgenden die Gleichung (1) daraufhin untersuchen, ob bei beliebigem Einfallswinkel i mit wachsendem Brechungsindex n der Glanz G stetig wächst oder aber extreme Werte durchläuft¹⁾. Zu diesem Zweck halten wir den Einfallswinkel i konstant und differenzieren G partiell nach n ; dabei benutzt man für G den rechtsseitigen Ausdruck von (1) und differenziert ihn zweckmäßigerweise als Funktion von r , entsprechend

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial G}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial n}. \quad (3)$$

Dann ergibt sich, daß G mit wachsendem n einen extremen Wert durchläuft, wenn

$$\cos^3(i-r) + \cos 2r \cdot \cos(i+r) = 0. \quad (4)$$

Gleichung (4) kann sich nur dann verwirklichen, wenn

$$\begin{cases} i > \operatorname{arc tg} n \text{ und zugleich} \\ i > i_w; \end{cases} \quad (5)$$

hierbei bedeutet i_w den in Tab. II angegebenen Wert für den Einfallsinkel beim Wendepunkt²⁾.

Eine Untersuchung des Ganges der drei Teilstücke von (4) zeigt, daß sich in dem durch (5) bestimmten Bereich für jedes i nur zwei Lösungen von (4) befinden, und zwar so, daß die Gn -Kurve mit wachsendem n zuerst ein Maximum und dann ein Minimum durchläuft.

1) Vergl. A. Johnsen, Ber. Berl. Akad. 24, 500. 1931.

2) Es ist $\operatorname{tg} i_w = 5,4560$; für $n > \operatorname{tg} i_w$ ist also die erste Bedingung von (5) hinreichend, für $n < \operatorname{tg} i_w$ die zweite.

Wenn dagegen i nicht beiden Ungleichungen (5) genügt, wächst G stetig mit wachsendem n ; zu diesen Fällen gehört u. a. offenbar auch der bereits in (2) erledigte Fall der senkrechten Inzidenz, weil dann $i = 0$ im Gegensatz zu (5) ist.

In der Tab. I findet man für die Einfallswinkel $i = 0^\circ, 45^\circ, 70^\circ, 80^\circ$ und 85° sowie für die Brechungsindizes $n_D = 1,43$ bis $15,00$ die Glanze G in Prozenten aus (1) berechnet¹⁾.

Tabelle I.

Mineral	n_D	G für				
		$i = 0^\circ$	$i = 45^\circ$	$i = 70^\circ$	$i = 80^\circ$	$i = 85^\circ$
Flußspat	1,43	3,4%	4,1%	15,7%	37,4%	60,4%
Sodalith	1,48	3,7	4,8	16,7	38,4	61,1
Analcim	1,49	3,9	4,9	16,9	38,6	61,2
Sylvin	1,49	3,9	4,9	16,9	38,6	61,2
Steinsalz	1,54	4,5	5,6	17,8	39,4	61,7
Salmiak	1,64	5,9	7,0	19,4	40,6	62,4
Spinell	1,72	7,0	8,2	20,5	41,3	62,7
Periklas	1,74	7,3	8,5	20,8	41,5	62,8
Helvin	1,74	7,3	8,5	20,8	41,5	62,8
Pyrop	1,74	7,3	8,5	20,8	41,5	62,8
Grossular	1,75	7,4	8,6	20,9	41,6	62,8
Arsenolith	1,75	7,4	8,6	20,9	41,6	62,8
Almandin	1,76	7,6	8,8	21,0	41,6	62,9
Demantoid	1,89	9,5	10,7	22,5	42,3	63,0
—	1,93	10,1	11,3	22,9	42,5	63,0
Eulytin	2,05	11,9	13,0	24,1	42,9	63,0
Kerargyrit	2,06	12,0	13,1	24,2	42,9	63,0
Senarmontit . . .	2,09	12,4	13,6	24,5	43,0	62,9
Manganosit	2,16	13,5	14,6	25,1	43,1	62,8
Zinkblende	2,37	16,5	17,5	26,7	43,3	62,3
Diamant	2,42	17,2	18,2	27,1	43,3	62,2
—	2,61	20,0	20,7	28,4	43,4	61,6
—	3,00	25,0	25,5	30,9	43,3	60,2
—	3,40	29,8	30,0	33,3	43,2	58,8
—	3,80	34,0	34,0	35,5	43,1	57,4
—	4,20	37,9	37,7	37,6	43,2	56,2
—	4,60	41,3	41,0	39,6	43,4	55,0
—	5,00	44,4	43,9	41,5	43,6	54,0
—	10,71	68,8	67,8	60,4	51,4	48,4
—	15,00	76,6	75,7	68,4	57,7	49,8

1) Die numerische Ausrechnung dieser Tabelle übernahm freundlicherweise Herr cand. phil. S. von Gliszczynski.

Die dabei benutzten Brechungsindizes sind, wie die Tabelle zeigt, z. T. diejenigen bestimmter kubisch kristallisierender Mineralarten, z. T. nur fiktiv. Man ersieht aus dieser Tabelle das stetige Wachsen von G mit wachsendem n bei $i = 0^\circ$, $i = 45^\circ$ und $i = 70^\circ$ sowie das Auftreten der Extremwerte $G_{\max} = 43,4\%$ nebst $G_{\min} = 43,1\%$ bei $i = 80^\circ$ und $G_{\max} = 63,0\%$ nebst $G_{\min} = 48,4\%$ bei $i = 85^\circ$. Auch die Fig. 1 verdeutlicht den Gegensatz zwischen den Glanzkurven kleiner und großer Einfallswinkel.

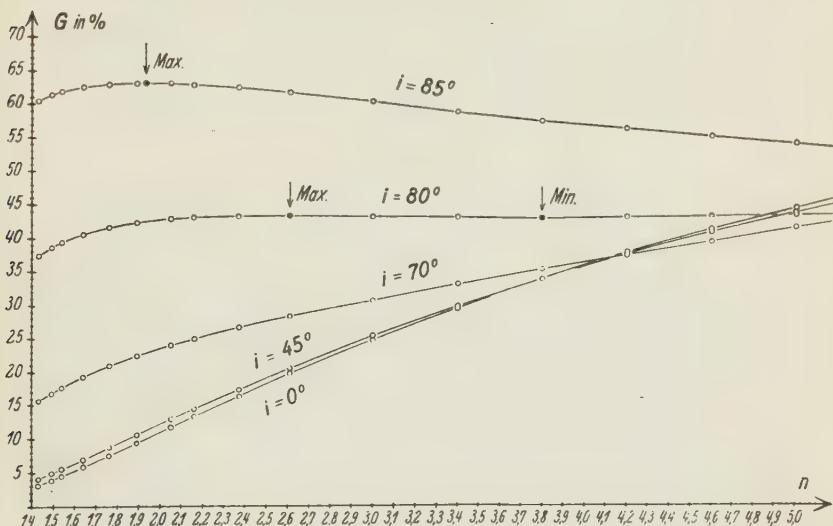


Fig. 4.

Die Bedingungsgleichung (4) liefert auch für den Grenzfall $i = 90^\circ$ (streifende Inzidenz) zwei Lösungen, denn $\sin^3 r - \cos 2r \cdot \sin r = 0$ ist erfüllt für $\sin r = 0$, d. h. für $r = 0$, $n = \infty$ und ebenso für $\sin^2 r - \cos 2r = 0$, d. h. für $\sin r = \sqrt{\frac{1}{3}}$, $n = \sqrt[3]{3}$. Für das Maximum des Glanzes findet man dabei 1, für das Minimum $\frac{1}{2}$, wie man leicht erkennt, wenn man in (1) für $i = 90^\circ - \varepsilon$ den Grenzübergang $\varepsilon = r = 0$ vornimmt. Doch hat diese Betrachtung eigentlich nur so lange einen Sinn, wie ε noch nicht ganz verschwindet; denn die Glanzkurve Gn für $i = 90^\circ$ verläuft völlig als Gerade $G = 1$, während alle übrigen Glanzkurven sich dieser Geraden nur asymptotisch nähern.

Der genannte Wert $n = \sqrt[3]{3} = 1,7321$ stellt die Grenze dar, unterhalb der für keine Kombination (i, r) ein Maximum oder Minimum des Glanzes möglich ist.

Bei abnehmendem Einfallswinkel i rücken die beiden durch (4) bestimmten r -Werte immer näher zusammen. Dasselbe gilt für die beiden daraus folgenden Brechungsindizes und die dazu gehörigen Extremwerte des Glanzes, wobei sich das Maximum vom Betrag 1 und das Minimum vom Betrag $\frac{1}{2}$ entfernt und beide abnehmen, bis bei einem bestimmten Wertepaar (i, r) nur noch ein Wendepunkt in der betreffenden Gn -Kurve auftritt. Für noch kleinere Einfallswinkel wächst der Glanz stetig mit n .

Tab. II, die nach (4) durch Näherung berechnet wurde, bringt für einige Einfallswinkel die Werte r, n, G beim Maximum und beim Minimum der Glanzkurve sowie die Bedingungen für den Wendepunkt. Dieser wie auch die Fälle $i = 90^\circ, 89^\circ, 85^\circ, 80^\circ$ wurden dabei etwas genauer bestimmt.

Tabelle II.
Extremwerte einiger Glanzkurven.

i	Maximum			Minimum		
	r	n	G in %	r	n	G in %
90°	35°15'51",8	1,7321	100	0°	∞	50
89°	34°34'21",2	1,7620	90,71	1° 0'8",8	57,150	49,94
87°	33° 1'	1,832	75,2	3° 4'	18,67	49,44
85°	31° 7'50"	1,9269	63,04	5°20'12",6	10,7105	48,44
83°	28°44'	2,065	53,5	8° 3'	7,09	46,88
82°	27°12'	2,166	49,6	9°43'	5,867	45,85
81°	25°13'	2,318	46,2	11°48'	4,830	44,63
80°	22° 8'25",4	2,6131	43,37	15° 0'2",3	3,8048	43,14
79°45'	20°43'	2,782	42,76	16°28'	3,472	42,71
79°40'	19°55'	2,888	42,57	17°16'	3,314	42,55

Wendepunkt: $i = 79^\circ 36'50",16 \quad r = 18^\circ 35'30" \quad n = 3,0852 \quad G = 42,45\%$.

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der zu einem Extremwert des Glanzes gehörigen Brechungswinkel r^* vom Einfallswinkel i . Die Kurve hat nur oberhalb des angegebenen Grenzwertes i_w reelle Punktpaare, und zwar ist dem kleineren r^* -Wert ein Minimum, dem größeren ein Maximum des Glanzes zugeordnet.

In der Fig. 3 ist die n -Achse in logarithmischer Verkürzung gezeichnet. Die Kurve ist der geometrische Ort für die Extremwerte G^* aller Glanzkurven. Sie schneidet jede Gn -Kurve, bei der $i > i_w$, in ihren beiden Extremwerten und berührt die durch den Wendepunkt ausgezeichnete Glanzkurve gerade in diesem. Dabei entspricht oberhalb des Grenzwertes $n = 1,7321$ jedem Punkt des absteigenden Kurvenastes ein Maximum, des aufsteigenden ein Minimum des Glanzes. Da die Kurve die Asymptote

$G = \frac{1}{2}$ besitzt, so tritt bei jeder Glanzkurve, auch für $i < i_w$, noch ein Schnittpunkt hinzu, dem aber nicht die Bedeutung eines Extremwertes zukommt.

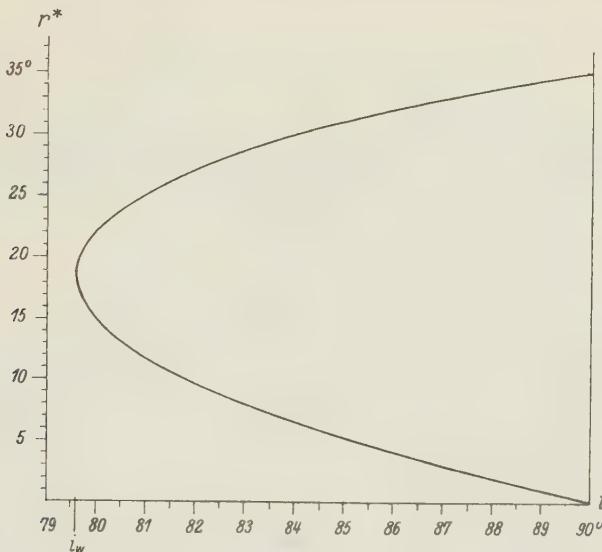


Fig. 2.

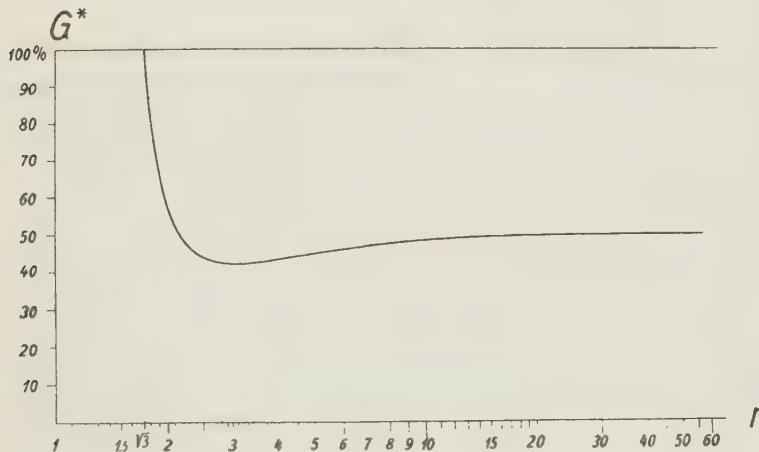


Fig. 3.

Berlin, Mineralog.-petrogr. Institut d. Univ., August 1932.

Ein gegangen den 12. August 1932.

Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.

Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe.

Von

W. Stenzel und J. Weerts in Berlin-Dahlem.

(Mit 5 Textfiguren.)

Mit der fortschreitenden Verfeinerung der röntgenographischen Meßverfahren ist die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten zu einem wichtigen Hilfsmittel bei der Behandlung zahlreicher metallkundlicher Probleme geworden. So wurden die Veränderungen der Atomabstände infolge elastischer Spannungen, bei Mischkristallbildung, bei Änderung der Atomverteilung u. a. m. gemessen, die Vorgänge beim Auslösen unterdrückter Zustandsänderungen verfolgt und der Verlauf von Löslichkeitsgrenzen in binären Legierungsreihen bestimmt.

Als besonders bequem und genau haben sich die Aufnahmeverfahren bewährt, die nach der von v. Arkel¹⁾ angegebenen Methode die Interferenzen mit großen Ablenkungswinkeln benutzen. Durch lineare Extrapolation auf einen Glanzwinkel $\varphi = 90^\circ$ können dabei alle Fehler korrigiert werden, die sich aus ungenauer Einstellung der Probe und aus der Filmschwindung ergeben²⁾.

Bei kubisch kristallisierenden Stoffen kann man erfahrungsgemäß leicht eine Genauigkeit von etwa $\pm 0,01\%$ erzielen. Die Anwendung von Bezugssubstanzen ist nur in seltenen Fällen erforderlich. Für Präzisionsaufnahmen an beliebig großen und grobkörnigen Proben sind Sondergeräte entwickelt, in denen der Röntgenfilm eben ausgespannt ist³⁾ und um die Blendenachse gedreht werden kann⁴⁾⁵⁾.

1) A. E. van Arkel, *Physica* **6**, 64—69. 1926; *Z. physikal. Ch.* **130**, 100—104. 1927. 2) A. E. van Arkel, *Z. Krist.* **67**, 235—238. 1928.

3) G. Sachs und J. Weerts, *Z. Physik* **60**, 481—490. 1930.

4) G. Sachs und J. Weerts, *Z. Physik* **64**, 344—358. 1930. Vgl. auch J. Weerts, *Z. Metallk.* **24**, 138—141. 1932.

5) Den Bau und Vertrieb der im Institut entwickelten Aufnahmegeräte hat die Firma Rich. Seifert & Co., Hamburg 13, übernommen. (Vgl. auch Anm. 1, S. 26.)

Bei der Anwendung dieser Aufnahmeverfahren auf nichtkubische Kristallsysteme, deren Gitter durch mehr als eine Konstante bestimmt ist, hat man bisher auf eine Korrektion der Liniendistanzen verzichtet¹⁾. Für besondere Aufgaben, z. B. die röntgenographische Bestimmung der thermischen Ausdehnung, erschien es jedoch notwendig, auch hier die Genauigkeit der Aufnahmeverfahren voll auszunutzen. Im folgenden wird daher die vollständige Auswertung von Aufnahmen der letzten Interferenzen nichtkubischer Stoffe durchgeführt. Wir beschränken uns dabei auf den Fall eben ausgespannter Filme. Die Ergebnisse lassen sich in einfacher Weise auf zylindrisch angeordnete Filme übertragen.

I. Allgemeiner Gang der Auswertung.

1. Berechnung und Korrektion der Netzebenenabstände.

Aus den Abständen L der nach Fig. 1 aufgenommenen Interferenzlinien erhält man bei fehlerfreier Aufnahme die Glanzwinkel φ nach der Beziehung

$$\frac{L}{2A} = \operatorname{tg}(180^\circ - 2\varphi) = -\operatorname{tg} 2\varphi \quad (1)$$

und nach der Braggschen Gleichung die zugehörigen Netzebenenabstände

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \varphi}, \quad (2)$$

wo λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist.

Ungenaue Einstellung des Probenabstandes A , endliche Eintrittstiefe der Röntgenstrahlen

und Schwindung des Films ergeben zusammen einen systematischen Fehler der Liniendistanzen. Dieser lässt sich nach v. Arkel durch den Ansatz

$$\Delta L' = c L' \quad (3)$$

erfassen, worin L' der gemessene Liniendistanz und c für jede Aufnahme eine Konstante ist, die das gleiche Vorzeichen wie $\Delta L'$ habe. Die aus den gemessenen Liniendistanzen L' nach Gleichung (1) ermittelten Winkel φ' sind dann um den Betrag

$$\Delta \varphi' = \frac{c}{4} \cdot \sin 4\varphi' \quad (4)$$

1) G. Siebel und E. Schmid, Metallwirtsch. **10**, 923—925. 1931; E. Schmid und H. Seliger, Metallwirtsch. **11**, 409—411. 1932. Vgl. auch E. Schmid, Z. Elektrochem. **37**, 447—459. 1931.

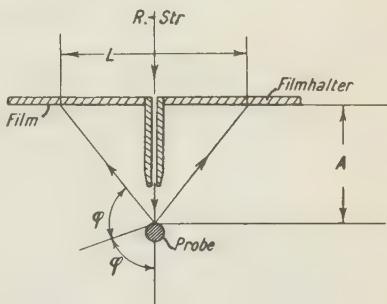


Fig. 1. Anordnung für Präzisionsaufnahmen mit ebenem Film.

und die nach Gleichung (2) bestimmten, zunächst fehlerhaften Netzebenenabstände d' um den Betrag

$$\frac{\Delta d'}{d'} = -\Delta \varphi' \cdot \operatorname{ctg} \varphi' = -\frac{c}{4} \cdot \operatorname{ctg} \varphi' \cdot \sin 4\varphi' = K \cdot f(\varphi') \quad (5)$$

zu korrigieren.¹⁾ Für den fehlerfreien Netzebenenabstand gilt also

$$d = d' \left(1 + \frac{\Delta d'}{d'} \right) = d' (1 + K f(\varphi')). \quad (6)$$

Mit den so korrigierten Netzebenenabständen lassen sich dann aus der quadratischen Form die Gitterkonstanten berechnen.

Zur Bestimmung der Korrektionskonstanten K (Gleichung (6)) einer Aufnahme sind, wenn p Gitterkonstanten berechnet werden sollen, $p+1$ Linienabstände zu vermessen und die zugehörigen $p+1$ Gleichungen für die Netzebenenabstände in der quadratischen Form aufzustellen. Durch Eliminierung der p Gitterkonstanten erhält man für den Fall fehlerfreier Linienabstände eine Beziehung

$$F(d_1^2, d_2^2, \dots, d_{p+1}^2) = 0$$

oder

$$F(\sin^2 \varphi_1, \sin^2 \varphi_2, \dots, \sin^2 \varphi_{p+1}) = 0. \quad (7)$$

In allen Fällen lässt sich Gleichung (7) auf die Form

$$\sum_{f=1}^{p+1} (U_f \cdot \sin^2 \varphi_f) = 0 \quad (8)$$

bringen, worin U_f gewisse durch die Indizes der Interferenzlinien gegebene Konstanten sind.

Für die vermessenen fehlerhaften Glanzwinkel φ' findet man

$$\sum_{f=1}^{p+1} (U_f \cdot \sin^2 \varphi'_f) = Z \neq 0. \quad (9)$$

Führt man in Gleichung (8) unter Benutzung von Gleichung (5) die Beziehung ein:

$$\begin{aligned} \sin^2 \varphi &= \sin^2 (\varphi' + \Delta \varphi') \sim (\sin \varphi' + \Delta \varphi' \cos \varphi')^2 \\ &\sim \sin^2 \varphi' - K \cdot \sin 2 \varphi' \cdot \sin 4 \varphi', \end{aligned} \quad (10)$$

so ergibt sich

$$\sum_{f=1}^{p+1} (U_f \cdot \sin^2 \varphi'_f) - K \cdot \sum_{f=1}^{p+1} (U_f \cdot \sin 2 \varphi'_f \cdot \sin 4 \varphi'_f) = 0. \quad (11)$$

Setzt man noch

$$\sum_{f=1}^{p+1} (U_f \cdot \sin 2 \varphi'_f \cdot \sin 4 \varphi'_f) = N, \quad (12)$$

1) Vgl. G. Sachs und J. Weerts, Z. Physik **60**, 481—490. 1930.

so erhält man mit Gleichung (9) für die Korrektionskonstante einer Aufnahme

$$K = \frac{Z}{N}. \quad (13)$$

2. Fehlerrechnung.

Die angegebene Korrektur führt natürlich nicht zu absolut richtigen Werten, weil außer den systematischen »Abstandsfehlern« noch nach Zufallsgesetzen verteilte Fehler $\Delta L_z'$ bei der Vermessung der einzelnen Linien auftreten. Für den resultierenden, nicht erfaßten Fehler Δd_z der korrigierten Netzebenenabstände gilt entsprechend Gleichung (6)

$$\frac{\Delta d_z}{d} \sim \frac{\Delta d_z'}{d'} + K \cdot f(\varphi') \left[\frac{\Delta d_z'}{d'} + \frac{\Delta K_z}{K} + \frac{\Delta f(\varphi')}{f(\varphi')} \right]$$

oder, da in der Klammer nur $\frac{\Delta K_z}{K}$ große Werte annehmen kann, angenähert

$$\frac{\Delta d_z}{d} \sim \frac{\Delta d_z'}{d'} + \Delta K_z \cdot f(\varphi') = \delta. \quad (14)$$

In Fig. 2 ist für einen Abstand Probe—Film $A \sim 80$ mm der verhältnismäßige Fehler der Netzebenenabstände

$$\frac{\Delta d_z'}{d'} = \Delta L_z' \frac{\cos^2 2\varphi' \cdot \operatorname{ctg} \varphi'}{4A}$$

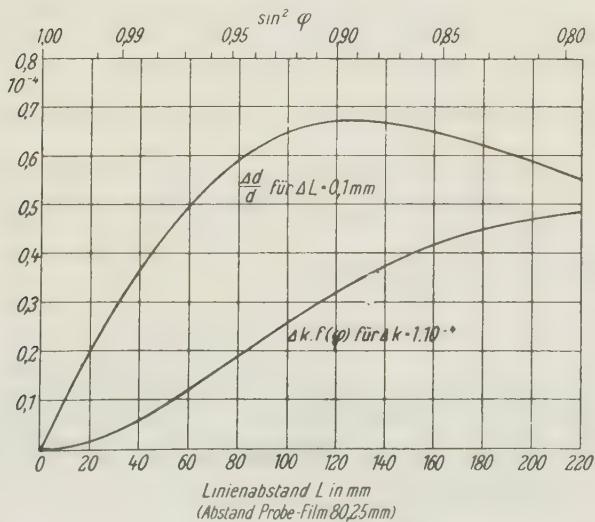


Fig. 2. Kurven zur Ermittlung der möglichen Fehler der Netzebenenabstände.

für einen überall gleichen Meßfehler $\Delta L'_z = 0,1 \text{ mm}$ und der verhältnismäßige Fehler der Korrektion

$$\Delta K_z \cdot f(\varphi') = \Delta K_z \cdot \operatorname{ctg} \varphi' \cdot \sin 4\varphi'$$

für eine Einheit $\Delta K_z = 0,0001$ über dem Linienabstand aufgetragen. Man erkennt, daß beide Fehler mit Abnahme des Liniendurchmessers, d. h. zunehmendem Glanzwinkel, kleiner werden, die innersten Linien also die genauesten Netzebenenabstände ergeben. Erfahrungsgemäß wird der Korrektionsfehler leicht erheblich größer als der direkte Fehler der Netzebenenabstände, und zwar unabhängig davon, ob die Korrektionskonstante K groß oder klein ist.

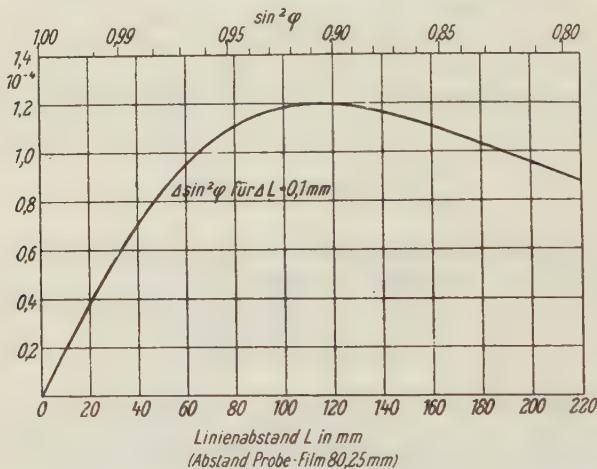


Fig. 3. Kurve zur Ermittlung des möglichen Fehlers der Korrektionskonstanten.

In den möglichen Fehler der Korrektionskonstanten

$$\Delta K_z \sim \frac{\Delta Z_z}{N} \quad (15)$$

gehen zunächst die möglichen Fehler

$$\Delta (\sin^2 \varphi')_z = \Delta L'_z \frac{\cos^2 2\varphi' \cdot \sin 2\varphi'}{4A}$$

ein, die in Fig. 3 wieder für $A \sim 80 \text{ mm}$ und überall gleiche $\Delta L'_z = 0,1 \text{ mm}$ über dem Linienabstand aufgetragen sind. Da jedoch der Beitrag dieser Fehler zu der Größe ΔZ_z nach Gleichung (9) durch die Größe der Konstanten U_f bestimmt wird,

$$\Delta Z_z = \sum_{f=1}^{f=p+1} |U_f| \cdot \Delta (\sin^2 \varphi'_f)_z, \quad (16)$$

kann der Vorteil günstiger Linienlage für die Berechnung der Korrektionskonstanten völlig aufgehoben werden. Durchweg wird ΔK_z um so kleiner,

je kleiner $\frac{\sum_{f=1}^{f=p+1} |U_f|}{N}$ wird. Sind mehr als $p + 1$ Linien vorhanden, so

kann man die für die Berechnung der Korrektionskonstanten geeigneten Kombinationen auswählen. Hat man nur $p + 1$ gut vermeßbare Linien zur Verfügung, so wird man nötigenfalls eine andere Strahlung verwenden.

Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß man in die Fehlerrechnung verschiedene Werte ΔL_z , der Güte der einzelnen Linien entsprechend, einführen kann.

3. Berechnung der Gitterkonstanten.

Auch für die Berechnung der Gitterkonstanten aus den korrigierten Werten der Netzebenenabstände bedarf es einer Abschätzung der möglichen Fehler. Für jede der p Gitterkonstanten a erhält man zunächst Gleichungen von der Form

$$\frac{1}{a^2} = \frac{1}{V} \sum_{f=1}^{f=p} \left(W_f \cdot \frac{1}{d_f^2} \right), \quad (17)$$

worin V und W_f wieder durch die Indizes der Interferenzlinien bestimmte Konstanten sind.

Aus den berechneten Fehlern δ der einzelnen Netzebenenabstände d (Gleichung (14)) erhält man den möglichen Fehler von a vom Betrage

$$\frac{\Delta a}{a} = a^2 \cdot \frac{1}{|V|} \sum_{f=1}^{f=p} W_f \cdot \frac{\delta_f}{d_f^2}. \quad (18)$$

Angenähert gilt also, daß der Fehler Δa um so kleiner wird, je kleiner $\frac{1}{|V|} \cdot \sum_{f=1}^{f=p} |W_f|$ ist. Ähnlich wie für die Berechnung der Korrektionskonstanten K kann man also aus den verfügbaren Gleichungen die geeigneten auf einfache Weise auswählen.

Die im folgenden mitgeteilten Beispiele lassen die große Bedeutung richtig gewählter Linienkombinationen für die Genauigkeit der Ergebnisse erkennen. Insbesondere lohnt es sich bei Serienaufnahmen (Bestimmung von Löslichkeitsgrenzen u. a. m.) eine einmalige vollständige Fehlerrechnung durchzuführen, die zunächst die geeignete Strahlung und dann die besten Linienkombinationen für die Berechnung der Kor-

rektion und der Gitterkonstanten ergibt. Eine Wiederholung der Feuerrechnung ist nur dann erforderlich, wenn sich im Laufe der Untersuchung die relative Linienlage oder Linienschärfe erheblich ändert.

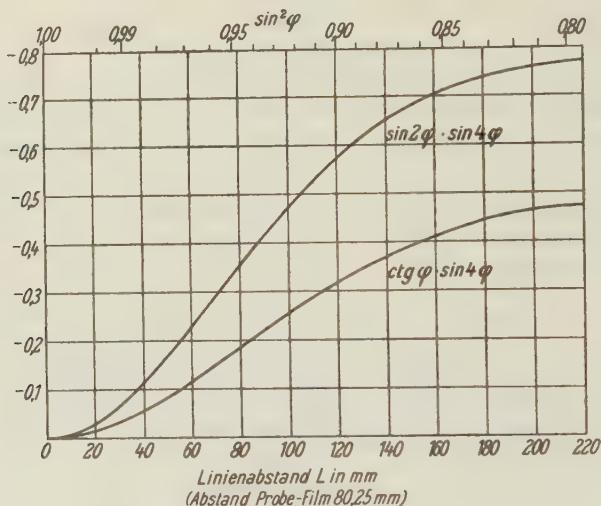


Fig. 4. Korrektionsfunktionen.

II. Beispiel einer vollständigen Auswertung.

Präzisionsaufnahme von hexagonalem Cadmium.

Analyse: Cd-»Kahlbaum«.

Probenform: zylindrischer Stab von 3,3 mm Durchm.

Aufnahmeverbedingungen.

Cu-Strahlung, 40 kV eff, 9 mA, 6 Std. Eingestellter Abstand Probe—Film rd 80 mm. Mittlere Probentemperatur (annähernd gleich der Raumtemperatur) 17,0° C.

Die Interferenzlinien sind nach Fig. 5 völlig scharf. Sie ließen sich im Komparator¹⁾ mit einer Unsicherheit $\Delta L_z = \pm 0,05$ mm vermessen.

Über die Durchführung der Zahlenrechnung geben die Tab. I, II und III einen Überblick. Zur Abkürzung ist das Linienpaar 5, Indizes 3030, fortgelassen, da es zur Berechnung der genauesten Werte nicht benötigt wird. Dagegen haben wir, um den Einfluß etwaiger subjektiver

1) Für die Ausmessung von Röntgenfilmen der vorliegenden Art und von Debye-Scherrer-Aufnahmen haben wir einen besonderen, einfachen Komparator konstruiert, der von der Fa. Rich. Seifert & Co., Hamburg 43, gebaut und vertrieben wird (vgl. Anm. 5, S. 20).

Fehler bei der Vermessung der Dublette festzustellen, die Berechnung für die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linien getrennt durchgeführt.



Fig. 5. Präzisionsröntgenaufnahme von Cadmium. (Kupfer- K -Strahlung. Abstand Probe—Film rund 80 mm. Auf etwa $\frac{1}{2}$ verkleinert.)

Graphische Hilfsmittel.

Außer den in Fig. 2 und 3 wiedergegebenen Kurven, sowie den Funktionen $\operatorname{ctg} \varphi \sin 4\varphi$ und $\sin 2\varphi \sin 4\varphi$ (Fig. 4) sind zweckmäßig d und $\sin^2 \varphi$ mit der erforderlichen Genauigkeit ($\pm 0,00001$) über dem Liniedurchmesser L für einen Einheitsabstand aufzuzeichnen.

Rechnungsgang.

Für die gesuchten Konstanten a und c des Cadmiumgitters und die Korrektionskonstante K der Aufnahme gelten drei Gleichungen von der Form

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{A}{a^2} + \frac{C}{c^2},$$

aus denen sich durch Eliminieren von a und c ergibt

$$\left| \begin{array}{ccc} \frac{1}{d_1^2} & \frac{1}{d_2^2} & \frac{1}{d_3^2} \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ C_1 & C_2 & C_3 \end{array} \right| = 0 \quad \text{Mit } \frac{1}{d^2} = \left(\frac{2}{\lambda} \right)^2 \cdot \sin^2 \varphi \quad \text{wird} \quad \left| \begin{array}{ccc} \sin^2 \varphi_1 & \sin^2 \varphi_2 & \sin^2 \varphi_3 \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ C_1 & C_2 & C_3 \end{array} \right| = 0$$

Die Konstanten U_i (vgl. Gleichung (8)) sind in unserem Falle

$$\begin{aligned} U_1 &= A_2 C_3 - C_2 A_3 = (h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2) \cdot l_3^2 - l_2^2 (h_3^2 + k_3^2 + h_3 k_3) \\ U_2 &= A_3 C_1 - C_3 A_1 = \dots \\ U_3 &= A_2 C_3 - C_2 A_3 = \dots \end{aligned}$$

Korrektionskonstante.

Aus den jedesmal fünf Interferenzlinien der $Cu-K\alpha_1$ - bzw. $Cu-K\alpha_2$ -Strahlung lässt sich die Korrektionskonstante nach Gleichung (13) (9, 12) je zehnmal berechnen. In Tab. II sind diese Rechnungen unter Benutzung

der graphischen Hilfsmittel (s. o. und Fig. 3 und 4) für die $K\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt und für einen überall gleichen Meßfehler $\Delta L' = \pm 0,1$ mm die theoretischen Unsicherheiten ΔK_z der Werte K nach Gleichung (15) und (16) angegeben. Man erkennt, daß zur Abschätzung der relativen Unsicherheiten die Werte $\frac{\Sigma |U|}{N}$ genügen. Die Abweichungen der berechneten Konstanten K vom Mittelwert K_m der drei besten Werte liegen überall innerhalb der berechneten Streuung und stimmen auch dem Gange nach ungefähr mit ihr überein. Es ist bemerkenswert, daß gerade die innersten Linien 1, 2 und 3 für die Bestimmung von K ungeeignet sind. Die drei besten Werte von K stimmen für jede Strahlung weit innerhalb der errechneten Genauigkeit miteinander überein. Die für die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Interferenzen berechneten Korrekturen zeigen jedoch systematische Unterschiede, die wahrscheinlich mit subjektiven systematischen Meßfehlern zusammenhängen¹⁾. Die Korrekturen sind daher für die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Interferenzen getrennt mit den entsprechenden mittleren K_m -Werten durchgeführt.

Netzebenenabstände.

Die den gemessenen Linienabständen entsprechenden Werte der Netzebenenabstände d' wurden einer graphischen Tafel $d(L)$ entnommen und mit Hilfe der Kurve Fig. 4 nach Gleichung (6) korrigiert und gemittelt, Tab. I (III, V und VI). Die Unterschiede der aus den $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linien errechneten Einzelwerte gegen den Mittelwert bleiben überall innerhalb der berechneten Fehlergrenzen, Tab. I (IV), so daß ihrem systematischen Gang keine wesentliche Bedeutung mehr zukommt²⁾.

Berücksichtigung der Aufnahmetemperatur.

In manchen Fällen genügt es, im Laufe einer Untersuchung die Änderung eines einzigen Netzebenenabstandes mit möglichster Genauigkeit zu erfassen. Nach einmaliger Durchführung einer überschläglichen Fehlerrechnung kommt man dann mit der Vermessung von nur drei Linien jedes Filmes aus und erhält mit wenig Rechenarbeit den korrigierten Wert. Dieser ist dann noch auf die Normaltemperatur zu reduzieren. Sind α_{\perp} und α_{\parallel} die thermischen Ausdehnungskoeffizienten senkrecht bzw.

1) Diese Unterschiede erreichen oft Beträge, die sich nicht mehr durch die angenommenen theoretisch möglichen Fehler erklären lassen; ihre Größe wechselt mit Stoff und Strahlung.

2) Das gilt auch für alle in dieser Arbeit ausgewerteten Aufnahmen; nur ganz selten wurde die Fehlergrenze bei einzelnen Linien bis zu 50% überschritten.

parallel zur hexagonalen Achse bei 20° C, so ist der entsprechende Koeffizient für einen Netzebenenabstand allgemein

$$a_{hkl} = a_1 + (a_{||} - a_1) \left(\frac{c}{a} \right)^2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{l^2} + 1,$$

worin die Zahlenwerte für a_1 , $a_{||}$ und $\frac{c}{a}$ nur ungefähr bekannt zu sein brauchen¹⁾.

Wir haben in Tab. I (VI) die Temperaturkorrektion der Netzebenenabstände des Cadmiums angegeben. Man erkennt, daß sie schon bei einem Temperaturunterschied von 3° C die theoretische Fehlergrenze erreichen kann.

Gitterkonstanten.

Die verfügbaren Gleichungen zur Berechnung der Gitterkonstanten a und c aus je zwei Netzebenenabständen

$$\frac{1}{a^2} = \frac{3}{4} \cdot \frac{C_2/d_1^2 - C_1/d_2^2}{A_1 C_2 - A_2 C_1},$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{A_1/d_2^2 - A_2/d_1^2}{A_1 C_2 - A_2 C_1},$$

sind in Tab. III zusammengestellt.

Die Auswahl der besten Gleichungen und die Berechnung der möglichen Fehler erfolgt nach Gleichung (18), oder überschlägliche mit den Größen

$$\sum_1^2 |W_f| = |C_2| + |C_1| \text{ bzw. } |A_1| + |A_2|$$

und

$$V = A_1 C_2 - A_2 C_1.$$

Im vorliegenden Falle ergibt sich für die drei besten Werte der Gitterkonstanten eine theoretische Fehlergrenze von $\pm 0,4\%$; die Streuung der Einzelwerte ist aber durchweg rund eine Größenordnung kleiner, so daß ihr Gang mit den Güteziffern undeutlich wird. Bei weniger sicher zu vermessenden Filmen (vgl. unter III) fanden wir dagegen, daß auf die Fehlerrechnung bei der Berechnung der Gitterkonstanten ebensowenig verzichtet werden kann, wie bei der der Korrektionskonstanten.

1) Bei tetragonaler Struktur gilt entsprechend

$$a_{hkl} = a_1 + (a_{||} - a_1) \left(\frac{c}{a} \right)^2 \frac{1}{h^2 + k^2} + 1.$$

Tabelle I. Cadmium.

Aufnahme mit Kupfer-K-Strahlung: $\lambda_{\alpha_1} = 1,53739_5$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1,54123_2$ Å

Abstand Probe — Film rd 80 mm; Aufnahmetemperatur 47,0° C.

I. Interferenzen (von innen nach außen)

Linien	4	2	3	4	6		Bemerkungen
Indizes $h k \cdot l$	44.6	42.4	30.2	20.5	42.3		
$h^2 + k^2 + hk$	3	7	9	4	7		Dublett 5:
l^2	36	16	4	25	9		30.0 ist fortgelassen
Linienabstand							(Linienabstände: $\approx 206,5$ bzw. $\approx 210,3$ mm)
Ka_1	82,2 ₆	99,4 ₈	138,7 ₂	184,7 ₄	220,4 ₃	mm	
Ka_2	78,0 ₇	95,2 ₉	135,1 ₃	180,8 ₈	216,0 ₈	mm	

II. Funktionswerte zur Fehlerrechnung der Korrektionskonstanten K (s. Tab. II) für die Ka_1 -Interferenzen und für $\Delta L'_z = \pm 0,1$ mm.

$A \sin^2 \varphi'$	1,42	1,49	1,16	1,04	0,87	$\cdot 10^{-4}$	aus Kurve Fig. 3
$\sin 2\varphi' \sin 4\varphi'$	-0,370	-0,470	-0,647	-0,748	-0,770		aus Kurve Fig. 4

III. Berechnung der Netzebenenabstände d aus den Ka_1 -Interferenzen.

d'	0,7907 ₆	0,7991 ₁	0,8202 ₄	0,8448 ₁	0,8625 ₀	Å	(aus Kurve)
$\sin^2 \varphi'$	0,9449 ₉	0,9253 ₄	0,8782 ₇	0,8279 ₉	0,7943 ₁		(aus Kurve)
$\sin 2\varphi' \sin 4\varphi'$	-0,370	-0,470	-0,647	-0,748	-0,770		aus Kurve Fig. 4
K			-0,0019 ₆				s. Tab. II
$f(\varphi') =$ $\text{ctg } \varphi' \sin 4\varphi'$	-0,196	-0,255	-0,367	-0,453	-0,484		aus Kurve Fig. 4
$\Delta d' = d' \cdot K \cdot f(\varphi')$	+ 0,0003 ₁	+ 0,0004 ₀	+ 0,0005 ₉	+ 0,0007 ₅	+ 0,0008 ₈	Å	
d	0,7940 ₇	0,7995 ₁	0,8208 ₃	0,8455 ₆	0,8633 ₂	Å	

IV. Möglicher Fehler der Netzebenenabstände für die Ka_1 -Interferenzen und $\Delta L'_z = \pm 0,1$ mm.

$\pm K_z$	$\pm 5,6$					$\cdot 10^{-4}$	aus Tab. II
$\Delta K_z \cdot f(\varphi')$	1,4 ₀	1,4 ₃	2,0 ₆	2,5 ₄	2,7 ₁	$\cdot 10^{-4}$	aus Kurve Fig. 2
$\Delta d'_z / d'$	0,6 ₀	0,6 ₄	0,6 ₆	0,6 ₂	0,5 ₅	$\cdot 10^{-4}$	aus Kurve Fig. 2
$\delta = \frac{\Delta d'_z}{d}$	1,7 ₀	2,0 ₇	2,7 ₃	3,4 ₆	3,2 ₆	$\cdot 10^{-4}$	
$\pm d_z$	$\pm 0,0004_4$	$\pm 0,0004_6$	$\pm 0,0002_2$	$\pm 0,0002_6$	$\pm 0,0002_8$	Å	

Tabelle I (Fortsetzung).

V. Berechnung der Netzebenenabstände d aus den $K\alpha_1$ -Interferenzen.

Linien	1	2	3	4	6		Bemerkungen
d'	0,7907 ₉	0,7994 ₂	0,8203 ₂	0,8449 ₁	0,8625 ₈	Å	(aus Kurve)
$\sin^2 \varphi'$	0,9496 ₁	0,9299 ₆	0,8829 ₄	0,8319 ₀	0,7981 ₅		(aus Kurve)
$\sin 2\varphi' \sin 4\varphi'$	— 0,344	— 0,448	— 0,635	— 0,743	— 0,769		aus Kurve Fig. 4
K	— 0,0016 ₂						s. Tab. II
$f(\varphi') =$ $\text{ctg } \varphi' \sin 4\varphi'$	— 0,181	— 0,241	— 0,358	— 0,448	— 0,452 ₅		aus Kurve Fig. 4
$\Delta d' = d' \cdot K \cdot f(\varphi')$	+ 0,0002 ₃	+ 0,0003 ₁	+ 0,0004 ₇	+ 0,0006 ₁	+ 0,0006 ₃	Å	
d	0,7940 ₉	0,7994 ₃	0,8207 ₉	0,8455 ₃	0,8632 ₄	Å	

VI. Mittelwert der Netzebenenabstände d aus den $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Interferenzen.

d	0,7940 ₆ ± 0,0000 ₃	0,7994 ₇ ± 0,0000 ₄	0,8208 ₁ ± 0,0000 ₂	0,8455 ₄ ± 0,0000 ₂	0,8632 ₇ ± 0,0000 ₆	Å	$t = 17,0^\circ \text{ C}$
a_{hkl}	0,44 ₃	0,30 ₅	0,22 ₁	0,39 ₁	0,26 ₄	10^{-4}	
$a_{hkl} \cdot d$	0,35 ₁	0,24 ₄	0,18 ₁	0,33 ₁	0,22 ₈	10^{-4} Å/°C	
$\Delta t \cdot a_{hkl} \cdot d$	0,0001 ₀	0,0000 ₇	0,0000 ₅	0,0001 ₀	0,0000 ₇	Å	$\Delta t =$ + 3,0° C $t = 20,0^\circ \text{ C}$
d_{20}	0,7911 ₅	0,7995 ₄	0,8208 ₈	0,8456 ₄	0,8633 ₄	Å	

VII. Werte zur Fehlerrechnung der Gitterkonstanten a und c (s. Tab. III) für die $K\alpha_1$ -Interferenzen und $\Delta L'_z = \pm 0,1 \text{ mm}$.

$1/d^2$	1,60	1,57	1,49	1,40	1,34		(aus Kurve)
δ/d^2	2,70	3,25	4,04	4,24	4,38	10^{-4}	

Tabelle II. Cadmium.
 Aufnahme mit Kupfer-K-Strahlung.
 Berechnung der Korrektionskonstanten K und ihres möglichen Fehlers.

Konstanten U				K α_1 -Interferenzen			K α_2 -Interferenzen		
				I			II		
	1	2	3	$\Sigma U $	N	$\Sigma U / N $	$\frac{\Sigma}{ U }$	ΔZ_z	$\frac{\Delta K_z}{\Delta Z_z/ N }$
<i>Berechnung aus Linien (Vgl. Tab. I.)</i>									
4, 2, 3	— 146	+	312	— 204	632	+	28,7	22,0	$10 \cdot 738 \cdot 10^{-4}$
4, 2, 4	+	144	+	69	— 204	384	+	79,0	4,87
4, 2, 6	—	49	+	225	— 204	478	+	69,4	6,90
4, 3, 4	+	209	+	69	— 342	590	+	144,3	5,30
4, 3, 6	+	53	+	225	— 342	590	+	74,7	7,90
4, 4, 6	—	139	+	225	— 69	433	—	63,8	6,79
2, 3, 4	+	209	—	144	— 146	436	+	60,6	7,20
2, 3, 6	+	53	+	49	— 146	248	+	32,7	6,66
2, 4, 6	—	139	+	49	+	144	—	56,9	5,26
3, 4, 6	—	139	—	53	+	209	—	34,4	12,9

Mittelwerte aus den 3 besten Kombinationen:

K α_1 -Interferenzen: $K_m = -19,6 \cdot 10^{-4}$
 K α_2 -Interferenzen: $K_m = -46,2 \cdot 10^{-4}$
 Möglicher Fehler: $\Delta K_z = \pm 5,6 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle III. Cadmium.

Präzisionsaufnahme mit Kupfer-K-Strahlung. — Berechnung der Gitterkonstanten a und c und ihrer möglichen Fehler.

Berech-nung aus Linien (vgl. Tab. I)	$\frac{4}{a^2}$	Fehlerrechnung						Gitterkonstanten			Bemerkungen
		I.			II.			$a \text{ \AA}$	$a - a_m \text{ \AA}$		
		$\Sigma W /V \frac{\delta^2}{\delta a^2}$	$\Sigma W /\delta a^2$	$\Sigma W /\delta a^2 V$	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$	$\Delta a \text{ \AA}$	$\frac{\Delta c}{c} \frac{\delta^2}{\delta c^2}$	$c \text{ \AA}$	$c - c_m \text{ \AA}$		
1, 2	($9/d_3^2 - 4/d_4^2$) · $4/68$	0,194	7.	$40,0 \cdot 10^{-4}$	$0,58 \cdot 10^{-4}$	4,6	$0,0012_s$	4.	$2,9738_s$	$+ 0,0001_0$	Mittelwert aus (1,3), (3,4), (2,3): $a_m = 2,9737_s \text{ \AA}$ bei $17,0^\circ \text{C}$
1, 3	($9/d_3^2 - 1/d_3^2$) · $1/104$	0,096	1.	39,0	0,38	3,0	8_s	1.	7_s	$+ 0_2$	
1, 4	($36/d_4^2 - 25/d_3^2$) · $1/92$	0,664	10.	220,	2,48	18,6	52_s	40.	9_s	$+ 1_5$	
1, 6	($4/d_3^2 - 1/d_3^2$) · $3/400$	0,150	4.	20,2	0,60	4,8	13_s	5.	7_s	$+ 0_0$	
2, 3	($4/d_3^2 - 1/d_3^2$) · $3/416$	0,129	3.	19,4	0,50	4,0	10_s	3.	7_s	$- 0_1$	Temperaturkorrektur für 20°C :
2, 4	($25/d_3^2 - 16/d_3^2$) · $4/148$	0,277	8.	158,	4,00	7,8	24_s	8.	8_s	$+ 0_9$	$\Delta a_t = \Delta t \cdot a \cdot a_1 \cdot 10^{-4}$
2, 6	($16/d_3^2 - 9/d_3^2$) · $3/196$	0,383	9.	99,2	4,52	10,8	33.	9.	6_s	$- 1_3$	$3,0 \cdot 2,97 \cdot 0,49 \cdot 10^{-4}$
3, 4	($25/d_3^2 - 4/d_4^2$) · $3/836$	0,104	2.	148,	0,42	3,4	9_s	2.	7_s	$+ 0_0$	$= + 0,0004_s \text{ \AA}$
3, 6	($9/d_3^2 - 4/d_4^2$) · $3/242$	0,184	5.	54,0	0,76	6,0	16_s	6.	7_s	$+ 0_1$	$a_{20} = 2,9789_2 \text{ \AA}$
4, 6	($25/d_3^2 - 9/d_4^2$) · $3/556$	0,184	6.	148,	0,80	6,2	17_s	7.	7_s	$- 0_2$	
Fehlerrechnung											
	$\frac{4}{c^2}$	I.			II.			Gitterkonstanten			
		$\Sigma W /V \frac{\delta^2}{\delta c^2}$	$\Sigma W /\delta c^2$	$\Sigma W /\delta c^2 V$	$\frac{\Delta c}{c} \cdot 10^4$	$\Delta c \text{ \AA}$	$\frac{\Delta c}{c} \frac{\delta^2}{\delta c^2}$	$c \text{ \AA}$	$c - c_m \text{ \AA}$		
1, 2	($7/d_3^2 - 3/d_3^2$) · $1/204$	0,049	3.	$28,6 \cdot 10^{-4}$	$0,440 \cdot 10^{-4}$	4,4	$0,0024_s$	2.	$5,6053_s$	$- 0,0000_2$	Mittelwert aus (1,3), (4,2), (4,6): $c_m = 5,6053_s \text{ \AA}$ bei $17,0^\circ \text{C}$
4, 3	($3/d_1^2 - 1/d_3^2$) · $1/104$	0,038	1.	42,2	0,446	3,6	20_s	1.	3_s	$- 0_3$	
1, 4	($4/d_1^2 - 3/d_3^2$) · $1/69$	0,402	7.	23,4	0,034	10,8	60_s	6.	3_s	$- 0_6$	
4, 6	($7/d_1^2 - 3/d_3^2$) · $1/225$	0,044	2.	32,0	0,442	4,4	24_s	8.	4_s	$+ 0_8$	
2, 3	($9/d_2^2 - 7/d_3^2$) · $1/146$	0,138	8.	57,4	0,458	15,0	84_0	8.	8_s	$+ 4_s$	Temperaturkorrektur für 20°C :
2, 4	($7/d_2^2 - 4/d_3^2$) · $1/114$	0,099	6.	42,6	0,384	12,0	67_s	7.	4_0	$+ 0_3$	$\Delta c_t = \Delta t \cdot c \cdot a_{ } =$
2, 6	($4/d_2^2 - 1/d_3^2$) · $1/7$	0,286	9.	7,6	1,09	34,2	192_s	9.	62_1	$+ 8_4$	$3,0 \cdot 5,60 \cdot 0,54_s \cdot 10^{-4}$
3, 4	($9/d_2^2 - 4/d_3^2$) · $1/209$	0,062	4.	54,4	0,260	8,2	48_s	4.	55_3	$+ 4_6$	$= + 0,0009_1 \text{ \AA}$
3, 6	($9/d_2^2 - 7/d_3^2$) · $1/53$	0,302	10.	67,6	1,28	40,0	224_s	10.	3_9	$+ 0_3$	
4, 6	($7/d_2^2 - 4/d_3^2$) · $1/439$	0,079	5.	47,2	0,340	10,6	69_4	5.	b_7	$+ 0_0$	$c_{20} = 5,6062_s \text{ \AA}$

III. Präzisionsaufnahmen einiger nichtkubischer Metalle.

In den Tab. IV bis VIII sind zur Erleichterung der praktischen Anwendung unseres Auswertungsverfahrens, etwa für Untersuchungen an Mischkristallen, eine Reihe von Angaben über Präzisionsaufnahmen der hexagonalen Metalle *Cd*, *Zn*, *Mg* und *Re*, sowie des tetragonalen β -Zinns zusammengestellt.

Allgemein gilt:

$$\begin{array}{ll} \text{Abstand Probe—Film} & \sim 80 \text{ mm} \\ \text{angenommener Meßfehler} & \Delta L_z' = 0,1 \text{ mm}, \end{array}$$

Wellenlängen¹⁾:

$$\begin{cases} \text{Kupfer-}K\text{-Strahlung} & \lambda_{a_1} = 1,537395 \text{ \AA} \\ & \lambda_{a_2} = 1,541232 \text{ \AA} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{Nickel-}K\text{-Strahlung} & \lambda_{a_1} = 1,65450 \text{ \AA} \\ & \lambda_{a_2} = 1,65835 \text{ \AA}. \end{cases}$$

Die unter den »Versuchsergebnissen« angegebene experimentelle Unsicherheit ist das arithmetische Mittel der Unterschiede, die sich aus den für die Ka_1 - und Ka_2 -Interferenzen der einzelnen Filme getrennt berechneten Gitterkonstanten gegenüber den angegebenen Gesamtmittelwerten ergeben haben.

Einige Bemerkungen über Material²⁾ und Probenform finden sich unter den Tabellen.

1) Nach M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin (J. Springer) 1931, S. 175 u. S. 174.

2) Bei Reinheitsangaben vgl. auch: Metallwirtsch. 9, 682—685. 1930.

Tabelle IVa. Cadmium. Kupfer-Strahlung.

Linien	1	2	3	4	5	6	
Indizes	1126	1234	3032	2025	3030	1233	
Linien-Ka ₁	82,2	99,4	138,8	185,0	210,4	220,5	mm
abstand Ka ₂	78,0	95,2	135,2	180,9	206,4	216,0	mm
sin ² φ . . Ka ₁	0,9450	0,9255	0,8782	0,8276	0,8032	0,7942	
Ka ₂	0,9496	0,9300	0,8824	0,8318	0,8072	0,7982	

Netzebenenabstände: Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm, $\Delta K_z = 5,6 \cdot 10^{-4}$; therm. Ausdehnung.

$\delta = \Delta d_z/d$	1,7	2,4	2,7	3,0	3,2	3,3	$\cdot 10^{-4}$
Δd_z	0,0001 ₄	0,0001 ₆	0,0002 ₂	0,0002 ₆	0,0002 ₈	0,0002 ₈	Å
a _{hkl}	0,44 ₃	0,30 ₅	0,22 ₁	0,39 ₁	0,49 ₁	0,26 ₃	$\cdot 10^{-4}$
$\Delta d_t = d \cdot a_{hkl}$. .	0,35 ₁	0,24 ₄	0,18 ₁	0,33 ₁	0,46 ₄	0,22 ₈	$10^{-4} \text{ Å}/^\circ \text{C}$

Korrektionskonstante: Berechnung; Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm.

Berechnung aus Linien	Konstanten U _f			Nenner N für Interferenzen		$\Delta K_z \cdot 10^4$
	1	2	3	Ka ₁	Ka ₂	
1, 2, 4	+ 111	+ 69	- 204	+ 78,9	+ 82,4	5,2
2, 4, 6	- 139	+ 49	+ 111	- 56,9	- 59,5	5,4
1, 3, 4	+ 209	+ 69	- 312	+ 111,0	+ 116,4	5,6

Gitterkonstanten: Berechnung; therm. Ausdehnung.

Berechnung aus Linien	$\frac{1}{a^2}$	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$	Δa Å	$a_{\perp}^{(1)} \cdot 10^4$	$\Delta a_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ \text{C}$
1, 3	(9/d ₃ ² - 1/d ₁ ²) 1/104	3,0	0,0008 ₄		
3, 4	(25/d ₃ ² - 4/d ₄ ²) 3/836	3,4	9 ₆	0,19 ₁	0,5 ₇
2, 3	(4/d ₃ ² - 1/d ₂ ²) 1/116	4,0	0,0011 ₂		
Berechnung aus Linien	$\frac{1}{c^2}$	$\frac{\Delta c}{c} \cdot 10^4$	Δc Å	$a_{ }^{(1)} \cdot 10^4$	$\Delta a_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ \text{C}$
1, 3	(3/d ₁ ² - 1/d ₃ ²) 1/104	3,6	0,0020 ₂		
1, 2	(7/d ₁ ² - 3/d ₂ ²) 1/204	4,4	0,0024 ₆	0,54 ₃	3,0 ₄
1, 6	(7/d ₁ ² - 3/d ₆ ²) 1/225	4,4	0,0024 ₆		

Versuchsergebnisse (Mittelwerte aus 2 Aufnahmen).

1. Netzebenenabstände bei 20° C.

Indizes	1126	1234	3032	2025	3030	1233	
d ₂₀	0,7910 ₉	0,7994 ₆	0,8208 ₁	0,8455 ₆	0,8583 ₂	0,8634 ₉	Å
$\pm \Delta d_{\text{exp}}$	0 ₆	0 ₈	0 ₇	0 ₆	1 ₇	1 ₅	Å

2. Gitterkonstanten bei 20° C.

$$a = 2,9737_5 \pm 0,0003 \text{ Å} \quad c = 5,6059 \pm 0,0004 \text{ Å}$$

¹⁾ E. Grüneisen und E. Goens, Z. Physik 29, 141—156. 1924; vgl. auch Landolt-Börnstein, 1. Erg.-Band S. 682.

Tabelle IVb.

Cadmium.

Nickel-Strahlung.

Linien	1	2	3	4	5	6	
Indizes	2025	3030	4233	(4016)			
Linienabstand Ka_1	70,0	95,2	103,9	(~130)			mm
Ka_2	65,9	91,7	100,4				mm
$\sin^2 \varphi'$	Ka_1 0,9583	0,9301	0,9197				
	Ka_2 0,9625	0,9342	0,9239				

Netzebenenabstände: Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm, $\Delta K_z = 20,8 \cdot 10^{-4}$; therm. Ausdehnung.

$\delta = \Delta d_z/d$	3,7	5,5	6,1				$\cdot 10^{-4}$
Δd_z	0,0003 ₃	0,0004 ₈	0,0005 ₂				Å
a_{hkl}	0,39 ₁	0,19 ₁	0,26 ₄				$\cdot 10^{-4}$
$\Delta d_t = d \cdot a_{hkl}$	0,33 ₁	0,16 ₄	0,22 ₈				$10^{-4} \text{ Å}/^\circ\text{C}$

Korrektionskonstante: Berechnung; Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm.

Berechnung aus Linien	Konstanten U_f			Nenner N für Interferenzen		$\Delta K_z \cdot 10^4$
	1	2	3	Ka_1	Ka_2	
1, 2, 3	+81	+139	-225	+25,5	+26,4	20,8

Gitterkonstanten: Berechnung; therm. Ausdehnung.

Berechnung aus Linien	$\frac{1}{a^2}$	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$	Δa Å	$a_{ }^{(1)} \cdot 10^4$	$\Delta a_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
2	$1/d_2^2 \cdot 1/12$	5,4	0,0016 ₀	0,19 ₁	0,57
1, 3	$(25/d_3^2 - 9/d_1^2) 3/556$	12,0	0,0035 ₆		

Berechnung aus Linien	$\frac{1}{c^2}$	$\frac{\Delta c}{c} \cdot 10^4$	Δc Å	$a_{ }^{(1)} \cdot 10^4$	$\Delta c_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
1, 2	$(9/d_2^2 - 4/d_3^2) 1/225$	10,6	0,0059 ₄	0,54 ₃	3,0 ₄
1, 3	$(7/d_1^2 - 4/d_3^2) 1/139$	15,6	0,0087 ₄		

Versuchsergebnisse (Mittelwerte aus 2 Aufnahmen).

1. Netzebenenabstände bei 20°C .

Indizes	2025	3030	4233				
d_{20}	0,8454 ₆	0,8582 ₆	0,8631 ₈				Å
$\pm \Delta d_{\text{exp}}$	1 ₀	1 ₄	1 ₀				Å

2. Gitterkonstanten bei 20°C .

$$a = 2,9732 \pm 0,0004 \text{ Å} \quad c = 5,6054 \pm 0,0007 \text{ Å}$$

Bemerkung: Cadmium-»Kahlbaum« (spektroskopisch rein: Beimengungen 0,001%), Aufnahmen an zylindrischen Pröbchen.

1) E. Grüneisen und E. Goens, Z. Physik. 29, 141—156. 1924; vgl. auch Landolt-Börnstein, 4. Erg.-Band S. 682.

Tabelle Va.

Zink.

Nickel-Strahlung.

Linien	1	2	3	4	5	6	
Indizes	2024	1231	1230	1124	1015		
Linien- abstand Ka_1	62,0	93,4	116,9	175,0	180,2		mm
	57,4	89,6	113,4	170,8	175,0		mm
$\sin^2 \varphi' . . .$	Ka_1 0,9664	0,9323	0,9042	0,8381	0,8330		
	Ka_2 0,9708	0,9366	0,9083	0,8424	0,8380		

Netzebenenabstände: Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm, $\Delta K_z = 4,6 \cdot 10^{-4}$; therm. Ausdehnung.

$\delta = \Delta d_z/d$	4,1	4,7	2,1	2,6	2,6		10^{-4}
Δd_z	0,0000 ₉	0,0004 ₅	0,0001 ₈	0,0002 ₄	0,0002 ₄		Å
a_{hkl}	0,36 ₈	0,44 ₁	0,42 ₅	0,40 ₄	0,56 ₃		10^{-4}
$\Delta d_t = d \cdot a_{hkl} . .$	0,30 ₈	0,42 ₁	0,40 ₉	0,36 ₅	0,54 ₁		$10^{-4} \text{ Å}/^\circ\text{C}$

Korrektionskonstante: Berechnung; Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm.

Berechnung aus Linien	Konstanten U_f			Nenner N für Interferenzen		$\Delta K_z \cdot 10^4$
	1	2	3	Ka_1	Ka_2	
	—	—	—	—	—	
1, 3, 4	+ 7	— 1	— 7	+ 4,0 ₂	+ 4,4 ₄	4,0
1, 2, 4	+ 109	— 16	— 108	+ 59,9	+ 61,9	4,0
1, 3, 5	+ 25	— 12	— 16	+ 12,5 ₄	+ 12,9 ₂	4,6

Gitterkonstanten: Berechnung; therm. Ausdehnung.

Berechnung aus Linien	$\frac{1}{a^2}$	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$	Δa Å	$a_{\perp}^{(1)} \cdot 10^4$	$\Delta a_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
1, 2	$(16/d_2^2 - 1/d_1^2) \cdot 1/144$	2,2	0,0005 ₉		
2, 5	$(25/d_2^2 - 1/d_5^2) \cdot 1/232$	2,3	0,0006 ₂	0,12 ₅	0,33
2, 4	$(16/d_2^2 - 1/d_4^2) \cdot 3/436$	2,4	0,0006 ₄		
Berechnung aus Linien	$\frac{1}{c^2}$	$\frac{\Delta c}{c} \cdot 10^4$	Δc Å	$a_{\parallel}^{(1)} \cdot 10^4$	$\Delta c_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
2, 5	$(7/d_5^2 - 1/d_2^2) \cdot 1/174$	4,2	0,0021 ₂		
3, 5	$(7/d_5^2 - 1/d_3^2) \cdot 1/175$	4,6	0,0022 ₂	0,64 ₃	3,12
1, 5	$(4/d_5^2 - 1/d_1^2) \cdot 1/84$	5,2	0,0025 ₆		
1, 2	$(7/d_2^2 - 4/d_2^2) \cdot 1/108$	5,4	0,0026 ₆		

Versuchsergebnisse (Mittelwerte aus 5 Aufnahmen).

1. Netzebenenabstände bei 20°C .

Indizes	2024	1231	1230	1124	1015		
d_{20}	0,8418 ₀	0,8572 ₂	0,8705 ₁	0,9044 ₁	0,9070 ₁		Å
$\pm \Delta d_{\text{exp}}$	0 ₉	1 ₄	1 ₈	1 ₁	1 ₁		Å

2. Gitterkonstanten bei 20°C .

$$a = 2,6593 \pm 0,0005 \text{ Å} \quad c = 4,9340 \pm 0,0006 \text{ Å}$$

1) E. Grüneisen und E. Goens, Z. Physik 29, 141—156. 1924; vgl. auch Landolt-Börnstein a. a. O.

Tabelle Vb.

Zink.

Kupfer-Strahlung.

Linien	1	2	3	4	5	6	
Indizes	1016	1232	0006				
Linien- abstand Ka_1	40,4	139,2	142,4				mm
Ka_2	32,9	135,8	139,2				mm
$\sin^2 \varphi' . . . Ka_1$	0,9849	0,8774	0,8740				
Ka_2	0,9898	0,8817	0,8774				

Netzebenenabstände: Fehler für $\Delta L_z = 0,1$ mm, $\Delta K_z = 3,3 \cdot 10^{-4}$; therm. Ausdehnung.

$\delta = \Delta d_z/d$	0,5	1,9	1,9				$\cdot 10^{-4}$
Δd_z	0,00004	0,00046	0,00018				Å
a_{hkl}	0,584	0,482	0,643				$\cdot 10^{-4}$
$\Delta d_t = d \cdot a_{hkl} . . .$	0,452	0,149	0,529				$10^{-4} \text{ Å}/^\circ\text{C}$

Korrektionskonstante: Berechnung; Fehler für $\Delta L_z = 0,1$ mm.

Berechnung aus Linien	Konstanten U_f			Nenner N für Interferenzen		$\Delta K_z \cdot 10^4$
	1	2	3	Ka_1	Ka_2	
1, 2, 3	+63	-9	-62	+39,2	+40,8	3,3

Gitterkonstanten: Berechnung; therm. Ausdehnung.

Berechnung aus Linien	$\frac{1}{a^2}$	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$	Δa Å	$a_{\perp}^{(1)} \cdot 10^4$	$\Delta a_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
1, 2	$(9/d_2^2 - 1/d_1^2) 3/248$	2,2	0,00058	0,428	0,38
Berechnung aus Linien	$\frac{1}{c^2}$	$\frac{\Delta c}{c} \cdot 10^4$	Δc Å	$a_{ }^{(1)} \cdot 10^4$	$\Delta c_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
1, 2	$(7/d_1^2 - 1/d_2^2) 4/248$	1,0	0,00050	0,643	3,12
3	$1/d_3^2 \cdot 1/36$	1,8	0,00090		

Versuchsergebnisse (Mittelwerte aus 3 Aufnahmen).

1. Netzebenenabstände bei 20°C .

Indizes	1016	1232	0006				
d_{20}	0,77461	0,82073	0,82258				Å
$\pm \Delta d_{\text{exp}}$	0 ₄	1 ₀	0 ₅				Å

2. Gitterkonstanten bei 20°C .

$$a = 2,65875 \pm 0,0003 \text{ Å} \quad c = 4,9357 \pm 0,0004 \text{ Å}.$$

Bemerkung: Zink-»Kahlbaum« (elektrolytisch rein, Beimengungen 0,04—0,1%). Aufnahmen an ebenen und zylindrischen Proben (geglüht und ungeglüht).

1) E. Grüneisen und E. Goens, Z. Physik 29, 141—156. 1924; vgl. auch Landolt-Börnstein a. a. O.

Tabelle VI. Magnesium. Nickel-Strahlung.

Linien	1	2	3	4 ¹⁾	5	6	
Indizes	2025	0006	3032	(1233)			
Linien- abstand Ka_1	34,1	110,1	117,9	(162)			mm
Ka_2	25,9	106,5	114,1	(158)			mm
$\sin^2 \varphi' . . . Ka_1$	0,9894	0,9123	0,9029	0,853.			
Ka_2	0,9936	0,9166	0,9079	0,857.			

Netzebenenabstände: Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm, $\Delta K_z = 3,8 \cdot 10^{-4}$; therm. Ausdehnung.

$\delta = \Delta d_z/d . . .$	0,4	1,8	1,9				$\cdot 10^{-4}$
Δd_z	0,0000 ₄	0,0001 ₆	0,0001 ₆				Å
a_{hkl}	0,26 ₁	0,26 ₄	0,25 ₇				$\cdot 10^{-4}$
$\Delta d_t = d \cdot a_{hkl} . .$	0,20 ₉	0,22 ₉	0,22 ₄				$10^{-4} \text{ Å}/^\circ\text{C}$

Korrektionskonstante: Berechnung; Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm.

Berechnung aus Linien	Konstanten U_f			Nenner N für Interferenzen		$\Delta K_z \cdot 10^4$
	1	2	3	Ka_1	Ka_2	
(1, 2, 4)	-252	+139	+144	-153	-	3,2
1, 2, 3	-324	+209	+144	-163	-168,5	3,8

Gitterkonstanten: Berechnung; therm. Ausdehnung.

Berechnung aus Linien	$\frac{1}{a^2}$	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$	Δa Å	$a_{ }^{(2)} \cdot 10^4$	$\Delta a_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
2, 3	$(9/d_3^2 - 1/d_2^2) 1/108$	2,0	0,0006 ₄	0,25 ₆	0,8 ₂
1, 3	$(25/d_3^2 - 4/d_1^2) 3/836$	2,2	0,0007 ₀		
Berechnung aus Linien	$\frac{1}{c^2}$	$\frac{\Delta c}{c} \cdot 10^4$	Δc Å	$a_{ }^{(2)} \cdot 10^4$	$\Delta c_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
2	$1/d_2^2 \cdot 1/36$	1,6	0,0008 ₄	0,26 ₄	1,3 ₇
1, 3	$(9/d_1^2 - 4/d_3^2) 1/209$	1,8	0,0009 ₄		

Versuchsergebnisse (Mittelwerte aus 4 Aufnahmen).

1. Netzebenenabstände bei 20°C .

Indizes	2025	0006	3032				
d ₂₀	0,8319 ₁	0,8665 ₄	0,8709 ₇				Å
$\pm \Delta d_{\text{exp}}$	0 ₁	0 ₅	0 ₄				Å

2. Gitterkonstanten bei 20°C .

$$a = 3,2022 \pm 0,0002 \text{ Å} \quad c = 5,1992 \pm 0,0004 \text{ Å}.$$

Bemerkung: Im Vakuum sublimiertes Material. Aufnahme an feinen, auf zylindrische Glasstäbchen geklebten Feilspänen.

1) Diese Linien waren nur sehr unsicher zu vermessen.

2) E. Goens und E. Schmid, Naturwiss. 19, 376—377. 1931. Vgl. auch P. W. Bridgman, Pr. Am. Acad. 67, 29—41. 1932.

Tabelle VII.

Rhenium.

Nickel-Strahlung.

Linien ¹⁾	1	2	3	4	5	6	
Indizes	1015	1232	1124	1231			
Linien- abstand Ka_1	40,8	47,2	108,5	140,0			mm
Ka_2	33,7	40,8	104,8	136,6			mm
$\sin^2 \varphi' . . .$	Ka_1 0,9845	0,9797	0,9142	0,8766			
	Ka_2 0,9893	0,9846	0,9186	0,8808			

Netzebenenabstände: Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm, $\Delta K_z = 5,0 \cdot 10^{-4}$; therm. Ausdehnung.

$\delta = \Delta d_z / d$	0,7	0,8	2,0	2,5			$\cdot 10^{-4}$
Δd_z	0,0000 ₈	0,0000 ₈	0,0001 ₈	0,0002 ₈			Å
a_{hkl}	0,11 ₈	0,05 ₈	0,09 ₄	0,05 ₁			$\cdot 10^{-4}$
$\Delta d_t = d \cdot a_{hkl} . . .$	0,09 ₇	0,04 ₉	0,08 ₁	0,04 ₅			$10^{-4} \text{ Å}/^\circ\text{C}$

Korrektionskonstante: Berechnung; Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm.

Berechnung aus Linien	Konstanten U_f			Nenner N für Interferenzen		$\Delta K_z \cdot 10^4$
	1	2	3	Ka_1	Ka_2	
2, 3, 4	-109	+ 21	+100	-59,5	-61,7	4,0
1, 2, 4	- 21	+174	-171	+87,3	+90,8	4,2
1, 2, 3	+100	+ 59	-171	+68,0	+70,5	5,0

Gitterkonstanten: Berechnung; therm. Ausdehnung.

Berechnung aus Linien	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$	Δa Å	$a_{\perp}^{(2)} \cdot 10^4$	$\Delta a_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
1, 2	$(25/d_1^2 - 4/d_2^2) 1/228$	4,0	0,0003 ₀		
2, 3	$(4/d_2^2 - 1/d_3^2) 3/100$	4,6	0,0004 ₈	0,04 ₇	0,4 ₂
1, 4	$(25/d_4^2 - 1/d_1^2) 1/232$	2,4	0,0007 ₂		
Berechnung aus Linien	$\frac{1}{c^2}$	$\frac{\Delta c}{c} \cdot 10^4$	Δc Å	$a_{\parallel}^{(2)} \cdot 10^4$	$\Delta c_t \cdot 10^4 \text{ Å}/^\circ\text{C}$
1, 4	$(7/d_1^2 - 1/d_4^2) 1/174$	0,7	0,0003 ₆		
1, 2	$(7/d_2^2 - 1/d_1^2) 1/171$	0,8	0,0004 ₀	0,42 ₅	0,5 ₅
1, 3	$(3/d_1^2 - 1/d_3^2) 1/59$	1,8	0,0008 ₈		

Versuchsergebnisse (Mittelwerte aus 2 Aufnahmen).

1. Netzebenenabstände bei 20°C .

Indizes	1015	1232	1124	1231			
d_{20}	0,8337 ₆	0,8358 ₀	0,8654 ₉	0,8838 ₉			Å
$\pm \Delta d_{\text{exp}}$	0 ₇	1 ₂	1 ₈	1 ₂			Å

2. Gitterkonstanten bei 20°C .

$$a = 2,7552₅ \pm 0,0004 \text{ Å} \quad c = 4,4492₅ \pm 0,0003 \text{ Å}.$$

Bemerkung: Rhenium-Pulver, im Vakuum bei 1100°C 2 Stunden geglüht, für die Aufnahmen auf zylindrische Glasstäbchen geklebt.

1) Die Linien waren nicht sehr scharf.

2) C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers, Z. anorg. Ch. 196, 129—159; vgl. auch Naturwiss. 19, 108—109. 1931.

Tabelle VIII.

 β -Zinn.

Nickel-Strahlung.

Linien	1	2	3	4	5	6	
Indizes	631	532	413	541	323		
Linien-Ka ₁	49,7	69,0	72,8	122,6	141,5		mm
abstand Ka ₂	42,2	64,8	69,0	118,8	(138,.)		mm
sin ² φ' . . . Ka ₁	0,9776	0,9593	0,9553	0,8973	0,8751		
Ka ₂	0,9820	0,9635	0,9592	0,9019	0,879.		

Netzebenenabstände: Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm, $\Delta K_z = 4,8 \cdot 10^{-4}$; therm. Ausdehnung.

$\delta = \Delta d_z/d$. . .	0,8	1,3	1,3	2,2	2,4		10^{-4}
Δd_z	0,0000 ₈	0,0001 ₀	0,0001 ₂	0,0002 ₀	0,0002 ₀		Å
a_{hkl}	0,16 ₆	0,19 ₇	0,25 ₁	0,16 ₆	0,26 ₀		10^{-4}
$\Delta d_t = d \cdot a_{hkl}$.	0,13 ₈	0,16 ₆	0,24 ₃	0,14 ₅	0,23 ₀		$10^{-4} \text{ Å}/^\circ\text{C}$

Korrektionskonstante: Berechnung; Fehler für $\Delta L'_z = 0,1$ mm.

Berechnung aus Linien	Konstanten U _f			Nenner N für Interferenzen		$\Delta K_z \cdot 10^4$
	1	2	3	Ka ₁	Ka ₂	
1, 3, 4	—88	—1	+97	—41,8	—42,9	4,6
1, 2, 4	—65	—2	+73	—31,3	—32,2	4,8
1, 4, 5	+89	—98	+1	+41,9	—	4,8

Gitterkonstanten: Berechnung; therm. Ausdehnung.

Berechnung aus Linien	$\frac{1}{a^2}$		$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$	Δa Å	$a_{\perp}^{(1)}$ · 10 ⁴	Δa_t · 10 ⁴ Å/°C
	1	2				
1, 3	(9/d ₁ ² — 1/d ₃ ²) 1/388		1,2	0,0007 ₀		
1, 5	(9/d ₁ ² — 1/d ₅ ²) 1/392		1,2	0,0007 ₀	0,15 ₆	0,9
1, 2	(4/d ₁ ² — 1/d ₂ ²) 1/146		1,6	0,0009 ₀		
Berechnung aus Linien	$\frac{1}{c^2}$		$\frac{\Delta c}{c} \cdot 10^4$	Δc Å	$a_{\parallel}^{(1)}$ · 10 ⁴	Δc_t · 10 ⁴ Å/°C
	1	2				
1, 3	(45/d ₃ ² — 17/d ₁ ²) 1/388		2,8	0,0009 ₀		
3, 4	(41/d ₃ ² — 17/d ₄ ²) 1/352		3,6	0,0014 ₅	0,30 ₅	1,0
2, 3	(34/d ₃ ² — 17/d ₂ ²) 1/238		4,0	0,0013 ₀		

Versuchsergebnisse (Mittelwerte aus 2 Aufnahmen).

1. Netzebenenabstände bei 20° C.

Indizes	631	532	413	541	323		
d ₂₀	0,8368 ₃	0,8449 ₂	0,8467 ₈	0,8737 ₄	(0,8849)		Å
$\pm \Delta d_{\text{exp}}$	0 ₅	0 ₉	1 ₆	0 ₄			Å

2. Gitterkonstanten bei 20° C:

$$a = 5,8494 \pm 0,0003 \text{ Å} \quad c = 3,4753 \pm 0,0009 \text{ Å}$$

Bemerkung: Sn-»Kahlbaum« (chemisch rein, Beimengungen 0,001—0,01%). Aufnahmen an feinen, auf zylindrische Glasstäbchen geklebten Feilspänen.

1) P. W. Bridgman, Pr. Am. Acad. 60, 305—383. 1925; Pr. Nat. Acad. 10, 411—415. 1924; vgl. auch Landolt-Börnstein a. a. O.

IV. Neu bestimmte Gitterkonstanten.

Die im Laufe unserer Untersuchung ermitteltem Gitterkonstanten der Metalle *Cd*, *Zn*, *Mg*, *Re* und *Sn* sind durchweg mit höherer Genauigkeit bestimmt als bisher. Sie sind daher in Tab. IX zusammengestellt. Die Konstanten des *Cd* und *Zn*, die sich in Aufnahmen mit *Cu*- und mit *Ni*-Strahlung (vgl. Tab. IVa, b und Va, b) etwas verschieden ergeben hatten, sind entsprechend den theoretischen Fehlergrenzen gemittelt. Als experimentelle Streuung ist, wie oben (III), das arithmetische Mittel der Abweichungen der Einzelwerte gegen den Gesamtmittelwert angegeben. In den Anmerkungen verweisen wir auf die neuesten Literaturangaben.

Tabelle IX.
Gitterkonstanten bei 20° C¹⁾.

Element	<i>a</i> in Å	<i>c</i> in Å	$\frac{c}{a}$
<i>Cd</i>	2,9786 ± 5	5,8058 ± 5	1,8852 ± 5
<i>Zn</i>	2,6590 ± 5	4,9851 ± 9	1,8560 ± 7
<i>Mg</i>²⁾	3,2022 ± 2	5,1991 ± 4	1,6236 ± 8
<i>Re</i>³⁾	2,7553 ± 4	4,4498 ± 8	1,6148 ± 4
<i>β-Sn</i>	5,8194 ± 8	8,1753 ± 9	0,5456 ± 2

V. Graphische Korrektur.

Nach einem Vorschlag von W. Boas lässt sich die Korrektur der aus den vermessenen Linien unmittelbar berechneten fehlerhaften Gitterkonstanten in Anlehnung an das für kubische Stoffe bewährte Verfahren auch graphisch durchführen.

1) Vgl. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht. M. C. Neuburger, Gitterkonstanten 1931, Akad. Verl.-Ges., Leipzig; vgl. Z. Krist. 80, 103—131. 1931.

2) E. Schmid, E. Schmid und G. Siebel, E. Schmid und H. Seliger, a. a. O.

3) K. Moeller, Naturwiss. 19, 575. 1931.

Für

$$\frac{1}{a_{12}^2} = \frac{3}{4} \cdot \frac{C_2/d_1^2 - C_1/d_2^2}{A_1 C_2 - A_2 C_1}$$

setzt man

$$\frac{1}{a_{12}^2} = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{C_2 \sin^2 \varphi_2 - C_1 \sin^2 \varphi_1}{A_1 C_2 - A_2 C_1}.$$

Mit

$$\sin^2 \varphi \sim \sin^2 \varphi' - K \sin 2 \varphi' \sin 4 \varphi' \quad (10)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{1}{a_{12}^2} &= \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{C_2 \sin^2 \varphi'_1 - C_1 \sin^2 \varphi'_2}{A_1 C_2 - A_2 C_1} \\ &\quad - K \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{C_2 \sin 2\varphi'_1 \sin 4\varphi'_1 - C_1 \sin 2\varphi'_2 \sin 4\varphi'_2}{A_1 C_2 - A_2 C_1}, \end{aligned}$$

also

$$\frac{1}{a_{12}^2} = \frac{1}{a'^2_{12}} - K \Phi_{12}.$$

Trägt man also die aus den vermessenen Linien 1, 2, 3 berechneten Werte

$\frac{1}{a'^2_{12}}, \frac{1}{a'^2_{23}}, \frac{1}{a'^2_{31}}$ als Ordinaten über den entsprechenden Werten $\Phi_{12}, \Phi_{23}, \Phi_{31}$ als Abszissen auf, so liefert der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden durch die Versuchspunkte mit der Geraden $\Phi = 0$ den korrigierten Wert $\frac{1}{a^2}$. Ebenso verfährt man bei der Ermittlung von $\frac{1}{c^2}$.

Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist theoretisch die gleiche, wie sie sich bei einer Berechnung aus denselben Linien nach unseren Angaben ergeben würde. Übrigens hat man es in der Hand, die Auswahl der Linien unter Benutzung unserer Fehlerrechnung vorzunehmen. Ferner kann man auch aus den angenommenen Ablesefehlern die Fehlergrenze der einzelnen Werte mit Hilfe der Fig. 3 berechnen und für die Lage der Ausgleichsgeraden mit berücksichtigen.

Zusammenfassung.

Für Röntgenaufnahmen der letzten Interferenzen nichtkubischer Stoffe auf ebenen Filmen wird ein Berechnungsverfahren entwickelt, das die unmittelbare Korrektion aller systematischen Aufnahmefehler ermöglicht. Die für einen überall gleichen Meßfehler der Linienabstände von $\pm 0,1$ mm berechnete theoretische Fehlergrenze der Gitterkonstanten wird, wie durchgerechnete Beispiele zeigen, bei gut vermeßbaren Filmen praktisch weit unterschritten. Die Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe können mit annähernd derselben Genauigkeit, etwa $\pm 0,01\%$, ermittelt

werden, wie die der kubischen Stoffe. Neu bestimmt wurden die Gitterkonstanten des *Cd*, *Zn*, *Mg*, *Re* und β -*Sn*.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, Münster, und Herrn Dr. Ph. Fiedler, I.-G.-Farbenindustrie A.-G., Frankfurt(Main)-Griesheim, danken wir bestens für die freundliche Überlassung von Proben reinen Rheniums und im Vakuum sublimierten Magnesiums, Herrn Dr.-Ing. W. Boas für seine anregende Bemerkung zu unserer Arbeit.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat uns durch Mittel zur Beschaffung von Aufnahmegeräten und Röntgenröhren, sowie den einen von uns durch Gewährung eines Stipendiums weitgehend unterstützt, wofür wir ihr ebenfalls bestens danken.

Eingegangen den 8. August 1932.

The Crystalline Structure of β -Arabinose.

By
Ernest Gordon Cox, Birmingham.

Summary.

The conclusions of Andress and Reinhardt¹⁾ as to the configuration of arabinose in the solid state are shown to be erroneous. Chemical and X-ray evidence is adduced to demonstrate that the molecule of β -arabinose does not exist in the form of an open chain. The previous conclusions of the present writer are maintained.

In a recent publication¹⁾ K. Andress and L. Reinhardt have given the results of an X-ray investigation of β -*l*-arabinose, from which they infer that the molecules exist in the crystal as open chains. Independently the present writer²⁾ gave results which are practically the same as far as numerical agreement is concerned, but it was shown that these results agreed very well with the view that the molecule exists in the crystal in the wellknown pyranose-ring form. The object of the present paper is to point out that the conclusions of Andress and Reinhardt are quite incorrect, and that, in fact, the molecule of β -arabinose does not possess an open chain configuration in the solid state.

It may be recalled that the X-ray investigations have shown that β -arabinose is orthorhombic bisphenoidal, space-group Q^4 , the cell dimensions being $a = 6.51$, $b = 19.43$ and $c = 4.85$ Å. (The values given by Andress and Reinhardt differ from these by less than 1%.) The present writer pointed out that one $\frac{1}{4}$ th of the b -axis is approximately the "thickness" of a molecule in the form of a six-atom ring, and suggested therefore that four such molecules are arranged along the cell more or less parallel to each other and to the b -plane. It was shown that the intensities of the reflections from some of the more important planes agree very well with this view. Andress and Reinhardt, on the other hand, infer that the molecule is in the form of an open chain merely from the fact that the b -axis is so long; although they publish a list of approximate intensities, no use is made of them.

From a chemical point of view the objections to an open chain structure for arabinose are numerous. There is a great body of evidence to show that the sugars exist in solution normally in a form in which five carbon atoms and one oxygen atom are linked up to form a ring, (see

1) K. Andress u. L. Reinhardt, Z. Krist. 78, 477. 1931.

2) E. G. Cox, J. chem. Soc. London 1931, 2313.

Haworth, The Constitution of Sugars) and there is no reason whatever for supposing β -arabinose to be exceptional in this respect. It is nearly impossible to explain the existence of α - and β -isomers except by postulating a ring structure. (It should be noted that this applies whether the ring is a five- or six-membered one.) It is true that α -arabinose has not been isolated in a crystalline form, but various derivatives of both forms are well known, as for example the α - and β -methylarabinosides. In short, the fact that arabinose has a ring structure in solution may be regarded as established beyond dispute. It can be said that this proves nothing with respect to the solid state. It is well known, however, speaking broadly, that substances crystallise in a manner requiring as little arrangement or re-arrangement as possible; thus asymmetric molecules rarely crystallise in any class of higher symmetry than the orthorhombic bisphenoidal; of two dimorphs, the one of higher symmetry is usually the less stable, and so on. We should be compelled to admit of an extremely complicated process during crystallisation if arabinose crystallises in an open chain form; in the saturated solution at the surface of the growing crystal a molecule of arabinose would have to open out its ring before it could be deposited, and, still more remarkable, it would have to retain its identity as a β -form during the opening out and subsequently. This is difficult enough to visualise, but the process of solution gives rise to graver difficulties. While in the solid state, the reducing group of the open chain molecule would be fixed, but immediately on going into solution, free rotation would be restored. Thus on the formation of the ring molecules, the equilibrium mixture of α - and β -arabinose would be formed almost at once. Now since there is no evidence of the existence, immediately after preparation, of the presence in solutions of arabinose of open chain molecules, it follows that the open form, if it existed initially, would be converted into the ring forms within an extremely short space of time, so that the equilibrium mixture of α - and β -forms would be reached very quickly. This conclusion is completely at variance with the experimental results, for the optical rotation-time curves obtained for arabinose show that the rotation may take a long time to fall from its high initial value to the equilibrium value. (An open chain form would almost certainly not have a high initial rotation, in any case.) Since the conclusion is false, the original assumption must be wrong, i. e. arabinose does not possess an open chain form in the solid state.

It may be pointed out finally that when a sugar derivative does actually occur in solution in the open chain aldehydic form, its crystalline form is different from that of the ring forms. Thus μ -pentacetyl-

glucose¹⁾ has a crystalline form which is quite distinct from that of either α - or β -pentacetylglucose. We may infer that if an open chain form of arabinose did exist, it would have a well defined crystalline form different from that of β -arabinose.

Turning now from the chemical aspects of the question to the actual interpretation of the X-ray results, it is again clear that there is no justification for the inference made by Andress and Reinhardt. The mere fact that one of the axes is very long is no indication that the molecule itself is long; several cases are known of cyclic compounds crystallising in such a way, as for example benzoic acid²⁾ which, with four molecules to the cell, has $a = 21.6 \text{ \AA}$. There has never been a suggestion that the benzoic acid molecule is "long and narrow". In the carbohydrate field there is the case of 2,3,5-trimethyl- γ -l-rhamnonolactone³⁾ for which $b = 18.3 \text{ \AA}$; it is very difficult to imagine a lactone molecule without a ring structure.

If the interpretation of Andress and Reinhardt were correct, the length of the molecule would be represented by half the length of the b -axis, i. e. 9.7 \AA . The length to be expected for an open chain form of arabinose, if the carbon valencies were distributed approximately tetrahedrally, would be somewhat less than 9.7 \AA , but would at any rate be of the right order. There is, however, a simple circumstance which discredits the open chain theory immediately. Andress and Reinhardt draw attention to the fact that mannose and sorbose also have long b -axes, and they infer that the structures of these substances are similar to that of arabinose in being built up of open chain molecules. Now since each of these substances has one more carbon atom than arabinose, its molecule would be about 1.2 \AA longer, so that its long axis correspondingly would be more than 2 \AA longer. In actual fact the b -axis of both mannose and sorbose is more than 1 \AA shorter than that of arabinose. (It should be mentioned that no X-ray examination of sorbose has yet been published; the cell dimensions referred to were calculated by Astbury and Marwick⁴⁾ from the axial ratios and density. The values so obtained are probably correct, but may be entirely wrong; thus it is quite likely that the crystal face which was supposed to be (011) is actually (012), in which case the dimensions of the sorbose unit cell are $a = 4.86$, $b = 14.5$, and $c = 10.2 \text{ \AA}$, values which are almost exactly the same as those for α -glucose.) Putting aside the case of sorbose on account of the uncertainty as to the values of the cell dimensions, we are faced with the fact that the mannose

1) M. L. Wolfram, J. Am. chem. Soc. 51, 2188. 1929.

2) W. H. Bragg, J. chem. Soc. London 1922, 2767.

3) Young and Spiers, Z. Krist. 78, 101. 1931. 4) Nature 127, 12. 1931.

cell, which should be appreciably longer than that of arabinose, is actually somewhat shorter. It follows that if one of the substances is an open chain compound, the other cannot be, and since the argument of Andress and Reinhardt applies with equal force to both cases, we may conclude that in fact it applies to neither. The present writer's suggestion that the long dimension of the cell represents four times the thickness of the molecule in the case of arabinose was made independently by Miss Marwick¹⁾ to explain the long spacing of mannose. The thickness of a pentose ring will be about the same as that of a hexose; actually the values are, for arabinose, 4.85, and for mannose, 4.54 Å. This latter value is approximately as for xylose (Cox, loc. cit.). Small variations are to be expected owing to the different arrangement of the side-groups and other factors.

Andress and Reinhardt have made no use of the intensities which they publish; on examination these are found to be quite antagonistic to view which the authors advance. For example, an open chain molecule of arabinose would consist of five carbon atoms and one oxygen in a zig-zag or spiral chain, with the oxygens of the hydroxyl groups attached to the carbons approximately at right angles to the length of the chain. Thus there would be a concentration of scattering matter at intervals of one-sixth of the length of the molecule. Consequently, if, as Andress and Reinhardt suggest, there were two of these molecules arranged along the *b*-axis, the (060) reflection would be very weak, and the (0, 12, 0) very strong. The intensities which these writers give are, for (060), 960, and for (0, 12, 0), 0, the strongest reflection observed in the (0k0) series being 1600. (These agree with the intensities observed by the present writer.) Such a flat contradiction is sufficient indication that the suggestion of Andress and Reinhardt is completely erroneous.

In conclusion then it may be said that there is an enormous amount of evidence against the suggestion that arabinose has an open chain form in the solid state, and absolutely none in favour of it. At present X-ray examinations of the methylarabinosides are being made in this laboratory, with a view to obtaining further information on the structure of arabinose. The results of these will be published shortly.

The writer wishes to acknowledge the benefit he has derived from discussions of this subject with his colleagues. He is indebted to Prof. W. N. Haworth, F. R. S., for the encouraging interest taken by him in the work.

Chemistry Department, University of Birmingham, England.

Received November 27th, 1931.

1) Miss Marwick, Pr. Roy. Soc. (A) 131, 624. 1931.

Die Kristallstruktur von Bleibromid $PbBr_2$.

Von

W. Nieuwenkamp und J. M. Bijvoet in Amsterdam.

(Mit 5 Textfiguren.)

Eine vollständige röntgenanalytische Strukturbestimmung von $PbBr_2$ wird gegeben, welche einen neuen Strukturtypus der Verbindungen AB_2 liefert. Die Struktur, mit den Koordinationszahlen 9 (für Pb) und 4 bzw. 5 (für Br_1 bzw. Br_2) und auftretender Polarisation des Kations, wird diskutiert.

Für $PbBr_2$ sind die Elementartranslationen bestimmt worden von Bräkken und Harang¹⁾, die außerdem die Raumgruppe und Punktlagen der Atome des isomorphen $PbCl_2$ feststellten, jedoch ohne numerische Bestimmung der 6 Parameter. Miles²⁾ bestimmte die 2 Parameter des Bleies in $PbCl_2$ mittels quantitativer Intensitätsmessungen.

Nachstehend folgt eine vollständige Strukturbestimmung von $PbBr_2$. Dieser Typus interessierte uns, weil wir ihn als einen Übergangstypus ansahen, der im Verhältnis der Radien und Polarisierbarkeit der Ionen zwischen den einfachen Strukturen der CaF_2^- , TiO_2^- , $CdCl_2^-$ und CdJ_2^- -Typen liegt.

Dimensionen des Elementarkörpers.

Spektrometrische Bestimmung der Streuwinkel der Basisreflexe in Verbindung mit dem Achsenverhältnis, dessen Werte

$$0,588:1:1,183$$

von uns in Übereinstimmung mit den Angaben Groths gemessen worden sind, ergab für die Identitätsperioden, in Übereinstimmung mit der Feststellung von Bräkken und Harang

$$a = 4,71_5, \quad b = 8,02, \quad c = 9,48_5 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

Diese Zelle enthält 4 Moleküle $PbBr_2$.

Raumgruppe und Punktlagen.

Die Raumgruppe V_h^{16} wurde von den eben genannten Forschern festgestellt mittels der systematischen Auslösungen, die wir ebenso bei

1) Z. Krist. 68, 123. 1928.

2) Pr. Roy. Soc. (A) 132, 266. 1934.

$PbBr_2$ gefunden haben. Das Blei nimmt hierin eine vierzählige Lage ein (in den Spiegelebenen nach (100) gelegen). Dem Halogen steht eine achtzählige Lage zur Verfügung (zu beiden Seiten der Spiegelebenen) oder zwei der genannten vierzähligen. Die erste Möglichkeit wird von Bräkken und Harang aus räumlichen Gründen verworfen (der Abstand zweier Cl wäre hier höchstens 2,35 Å, während der Durchmesser des Cl' 3,6 beträgt). Hierach ist wenigstens ein kleiner Abstand von der Spiegelebene unannehmbar. Die Unmöglichkeit eines größeren Abstandes können wir für das $PbBr_2$ röntgenanalytisch außer Zweifel setzen: Ein merklicher Parameter in der a -Richtung ist ausgeschlossen, weil die Intensitäten der Reflexe $h_1 h_2 h_3$ bei bestimmten h_2 und h_3 in nur zwei Gruppen zerfallen, je nachdem h_1 gerade oder ungerade ist. Es bleibt dann nur die Lagerung aller Atome in den Symmetrieebenen, d. h. die 4zähligen Lagen

$$\begin{array}{ll} 0 \ u \ v & \frac{1}{2} \frac{1}{2} - u \ v \\ 0 \ \frac{1}{2} + u \ \frac{1}{2} - v & \frac{1}{2} \bar{u} \ \frac{1}{2} + v \end{array}$$

mit $u_0v_0, \quad u_1v_1, \quad u_2v_2$
für $Pb, \quad Br_1, \quad Br_2.$

Die zugehörige Form des Strukturfaktors wird:

$$S_{h_1 h_2 h_3} = \sum_{i=0}^2 F_i \cos \{ \frac{1}{4} (h_1 + h_3) + u_i h_2 \} \cos \{ \frac{1}{4} (h_2 + h_3) + v_i h_3 \} \dots \quad (1)$$

Bestimmung der Parameter.

a) Durch langsame Abkühlung einer wässrigen Lösung erhielten wir täflige Kristalle mit 001-Flächen von mehreren cm² Größe. Diese waren sehr geeignet für spektrometrische Intensitätsbestimmung der Reflexe der Basis und benachbarter Flächen (Tab. I, III u. IV). Mittels der Reflexe $h_2 = 0$ wurden zuerst die drei c -Parameter eingeschränkt.

b) An diesen Platten können Reflexe zur Bestimmung der b -Parameter (mit $h_2 \gg h_3$) nur schwierig gemessen werden. Durch Kristallisation aus der Schmelze wurden große Einkristallblöcke erzielt, welche mit Hilfe der Spaltfläche (001) orientiert, sich zu einem Zylinder oder einem Kegel nach [001] drehen ließen. Aus dem Dreidiagramm dieses Präparates — und den Reflexen der Tab. IV — wurden die b -Parameter bestimmt, wobei die unter a) gefundenen vorläufigen c -Parameterwerte die Auswertung der 1., 2. und 3. Schichtlinie ermöglichten.

c) Nach Bestimmung dieser b -Parameterwerte können jetzt zur näheren Einschränkung der c -Parameter auch Reflexe mit $h_2 \neq 0$ herangezogen werden. Dies führt zu den endgültigen Werten dieser Parameter.

ad a, 1. Messungen der Basisreflexe mit dem Ionisationspektrometer. Für die integrierten Intensitäten des im Primärstrahl eingebetteten Kristalls wurden die Werte der Tab. I, Spalte 2, gefunden. Der Strukturfaktor hängt mit diesen Intensitäten folgendermaßen zusammen:

$$I \sim \frac{1 + \cos 2\theta}{\cos \theta} F_{Br}^2 \cdot S^2 \cdot e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \dots \quad (2)$$

Dabei ist S der Strukturfaktor, der zur Erleichterung der Berechnung durch den Atomfaktor von Br dividiert ist, also für die geraden Ordnungen der Basisreflexe

$$S = \frac{F_{Pb}}{F_{Br}} \cos v_0 h_3 + \cos v_1 h_3 + \cos v_2 h_3 \dots \quad (3a)$$

$(h_1 = h_2 = 0; h_3 \text{ gerade}).$

In der Tab. I sind die aus den I_{exp} nach (2) abgeleiteten Werte der S_{exp} angegeben, nebst den benutzten Werten des Streuvermögens des Broms, F_{Br} ¹⁾ und des Wärmefaktors, welcher in erster Annäherung dem des $PbCl_2$ gleichgesetzt wurde²⁾.

Tabelle I.

Ionisationsspektrometrisch gemessene Intensitäten der Basisreflexe mit daraus abgeleiteten Werten der Strukturfaktoren, S_{exp} , normiert auf $S(004) = 100$.

$h_1 h_2 h_3$	$I_{beob.}$	F_{Br}	$W = e^{-3,5 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}$	$S^2 = \frac{I}{F_{Br}^2 \cdot W}$	S_{exp}
002	7	31	0,96	7,6	50
004	20	26	0,86	34	100
006	45	21	0,71	45	115
008	6	18	0,54	33	100
0010	2	16	0,38	20	75
0012	6	14	0,25	120	190

Nach (3) wurden für diese Reflexe die Werte von S für alle Kombinationen der v_0 -, v_1 -, v_2 -Werte berechnet. Da sich mit v , $-v$ und $\frac{1}{2} \pm v$

1) Nach Angaben von R. W. James und G. W. Brindley, Z. Krist. 78, 471. 1931.

2) Der Wärmefaktor ist aus Miles' quantitativen Intensitätsmessungen der (100)-Reflexe abgeleitet. Diese Reflexe von vollem Strukturfaktor lehren (unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit des Streuvermögens), daß in dem Wärmefaktor $e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}$, B den Wert 3,5 hat. Dies stimmt überein mit einer mittleren Schwingungsamplitude von 0,2 Å, also einer Größe, wie sie für weiche Kristalle zu erwarten ist.

Tabelle II.

Vergleich der experimentellen Werte der Strukturfaktoren, mit den für verschiedene Parameterkombinationen berechneten.

Bei 4 Kombinationen der v_i ist für die Basisreflexe Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten gefunden, von denen bei Heranziehung der Reflexe 403—409 nur die dritte, 0,08; 0,09; 0,17 übrigbleibt, und zwar mit den Vorzeichen + 0,08; + 0,09; — 0,17. — In der letzten Spalte sieht man die Übereinstimmung für die auch in Hinsicht auf die weiteren beobachteten Reflexe wahrscheinlichste Kombination.

$Pb : v_0 = 0,01$						$v_0 = 0,03$													
$Br_1 : v_1 = 0,16$						$v_1 = 0,19$													
$Br_2 : v_2 = 0,22$						$v_2 = 0,20$													
002						33													
004						97													
006						90													
008						71													
0040						41													
0042						126													
						v_i													
						$\frac{1}{2} - v_i$													
						v_i													
						$\frac{1}{2} - v_i$													
103	40	62	20	52	42	127	88	176	17	67	53	103	166	96	88	48			
105	49	31	100	51	154	128	84	58	78	78	104	104	48	68	64	150			
107	67	89	9	31	93	29	177	113	174	124	98	48	85	45	43	27			
109	74	84	42	52	103	183	17	97	35	177	119	204	16	10	38	42			
						$v_0 = 0,08$						$v_0 = 0,10$						0,087	
						$v_1 = 0,09$						$v_1 = 0,16$						0,075	
						$v_2 = 0,17$						$v_2 = 0,25$						— 0,17	
002	48						28						50						51
004	101						75						100						98
006	104						93						115						109
008	90						71						100						98
0040	65						42						75						71
0042	181						121						190						200
						v_i						$\frac{1}{2} - v_i$							
						v_i						$\frac{1}{2} - v_i$							
103	150	156	64	70	41	45	31	41	67	153	57	143	77	9	> 115			155	
105	44	116	18	88	107	157	25	75	2	84	84	2	99	125	100			108	
107	34	114	30	50	119	151	61	93	123	37	180	94	3	67	120			119	
109	164	148	84	68	49	35	81	3	11	97	43	129	56	136	170			153	

dieselben S -Werte ergeben, braucht man nur den Bereich $0 \leq v \leq \frac{1}{2}$ für jeden der Parameter abzusuchen. Für einen der Parameter (etwa v_0) wird der zu untersuchende Bereich weiterhin eingeschränkt zu $v \leq \frac{1}{8}$, da $S(v_0, v_1, v_2) = S(\frac{1}{4}-v_0, \frac{1}{4}-v_1, \frac{1}{4}-v_2)$.

Mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Sollwerte der letzten Spalte der Tab. I (Wärmebewegung), findet man Übereinstimmung mit den Beobachtungen in vier Bereichen, welche sich über einige Hundertstel der Parametereinheit erstrecken. Jeder dieser Bereiche ist in der Tab. II durch einen Punkt vertreten.

ad a, 2. Photographische Intensitätsmessung der Reflexe $(10h_3)$, h_3 ungerade. Um diese Reflexe an einem Kristall, der nur (001) als gut entwickelte Begrenzungsebene besitzt, messen zu können, haben wir folgendes Verfahren versucht: An die Vertikalachse des Spektrometers wird eine horizontale Achse mit vertikalem Teilkreis angebracht,

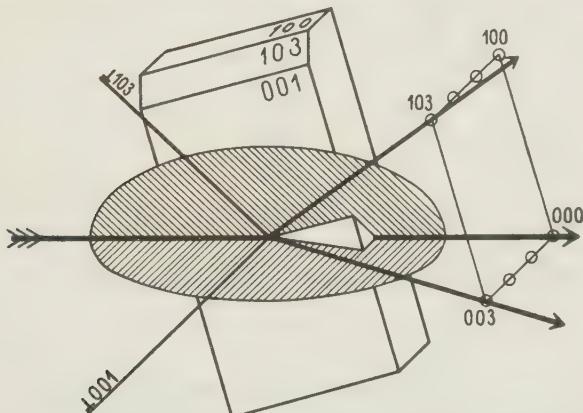


Fig. 1. Kristallorientierung zur Erhaltung der kleinsten Absorption für den Reflex 103 an der Außenfläche 001 . Die Reflexionsebene verläuft parallel dem Streichen von 103 auf 001 . Primärstrahl und reflektierter Strahl bilden denselben Winkel mit 001 . Ist $100 \perp 001$, also das Parallelogramm des reziproken Gitters rechts ein Rechteck, so ist dieser Winkel $= \vartheta$ (003), und 003 (und 100) reflektieren bei derselben Orientierung. Der Kristall ist gegen die Normale zu 001 um einen Winkel φ geneigt,
wo $\sin \varphi = \sin \vartheta (003) : \cos \vartheta (100)$.

wie bei einem Zweikreisgoniometer. Der Kristall wird dann auf dieser Achse befestigt mit (001) parallel zum Vertikalkreis, und gedreht, bis die Reflexionsebene (die Ebene von einfallendem und reflektiertem Strahl) parallel zur Schnittlinie der (Braggschen) reflektierenden Fläche $(10h_3)$ mit der Außenfläche (001) läuft (siehe Fig. 1). Jetzt bilden einfallsender und reflektierter Strahl denselben Winkel mit der Außenfläche (dieser

Winkel [= ϑ_{00h_3}] ist bei großem h_3 nur wenig vom halben Streuwinkel [ϑ_{10h_3}] verschieden). Der Reflex erleidet dabei eine Absorption, welche vergleichbar ist mit der bei Streuung an einer Außenfläche.

Unsere Apparatur gestattete nicht diesen schräg aufwärts reflektierten Strahl in der Ionisationskammer aufzufangen. Wir hatten uns mit photographischen Messungen zu begnügen. Indem wir starke Reflexe kurz und schwache länger exponierten, erzielten wir annähernd gleiche Schwärzungen, die mit dem Photometer weiter verglichen wurden. Auf diese Weise sind die Intensitäten der Tab. III u. IV erhalten.

Tabelle III.

Photographisch bestimmte Intensitäten, reflektiert an der Außenfläche (001), mit abgeleiteten Werten der Struktur faktoren, normiert auf $S(004) = 100$.

$h_1 h_2 h_3$	I_{beob}	F_{Br}	$W = e^{-3,5 \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2}$	$S^2 = \frac{I}{F_{Br}^2 \cdot W}$	S_{exp}
103	> 30	27	0,90	45	> 115
105	14	23	0,76	35	100
107	11	19	0,60	50	120
109	13	17	0,45	100	170

In Tab. III findet man die aus den Intensitäten der Reflexe ($10h_3$) berechneten S -Werte.

Diese S_{exp} werden jetzt mit den berechneten Werten

$$S_{\text{ber}} = \frac{F_{Pb}}{F_{Br}} \sin v_0 h_3 + \sin v_1 h_3 + \sin v_2 h_3 \dots \quad (3b)$$

$(h_1 = 1, h_2 = 0, h_3 \text{ ungerade}).$

verglichen, in den Parameterbereichen, die oben noch übrigbleiben. Hierbei ist zu beachten, daß hier die Wertetripel $v_0, v_1, v_2; v_0, v_1, \bar{v}_2; v_0, \bar{v}_1, v_2; v_0, \bar{v}_1, \bar{v}_2; \frac{1}{4} - v_0, \frac{1}{4} - v_1, \frac{1}{4} - v_2; \frac{1}{4} - v_0, \frac{1}{4} - v_1, \frac{1}{4} + v_2; \frac{1}{4} - v_0, \frac{1}{4} + v_1, \frac{1}{4} - v_2; \frac{1}{4} - v_0, \frac{1}{4} + v_1, \frac{1}{4} + v_2$ acht verschiedene S -Werte liefern, während ihre S -Werte für $(00h_3)$ -Reflexe zusammenfallen. Im Bereiche um $v_0 = 0,08; v_1 = 0,09; v_2 = -0,17$ und in keinem anderen ist Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu finden. In Tab. II sind die S -Werte für je einen Punkt der vier möglichen Bereiche angegeben.

ad b. Das Drehdiagramm des Kristallzylinders findet man in Fig. 2 indiziert. Die in Tab. V aufgezeichneten Intensitäten sind so weit als möglich durch Vergleich dicht nebeneinander liegender Reflexe erhalten, unter Zuhilfenahme der Tatsache, daß $S(h_1, h_2, h_3)$ gleich $S(h_1 + 2, h_2, h_3)$ ist.

Dieses reichhaltige Material — ergänzt durch Tabelle IV — lässt nur einen Bereich für die b -Parameter übrig. Man kann sich hiervon etwa wie folgt überzeugen.

Tabelle IV.
Mit dem Spektrometer photographisch bestimmte
Intensitäten.

Die Intensitäten sind normiert auf $I(004) = 10$.

Die I_{ber} sind berechnet für die Parameterwerte:

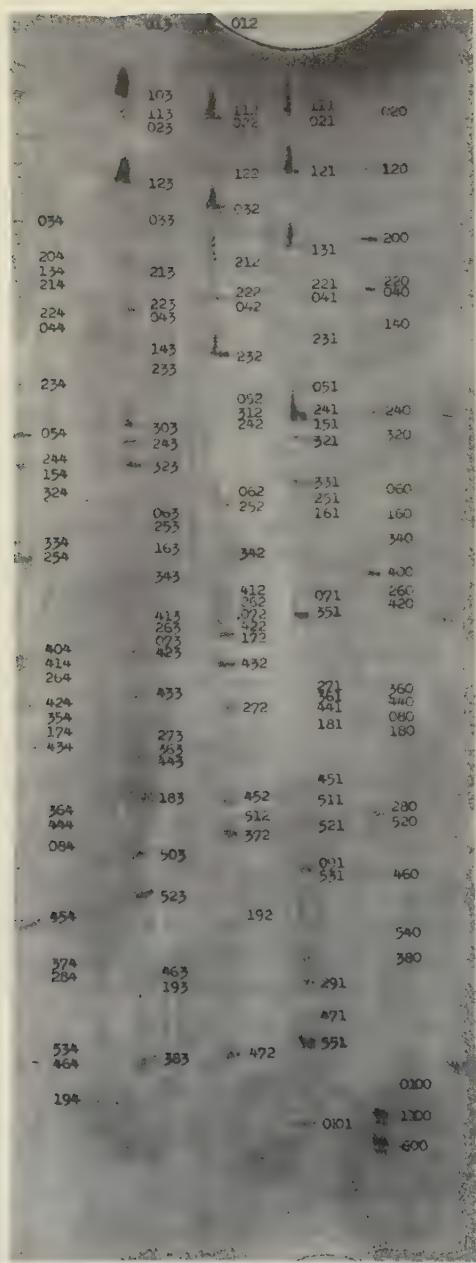
$$\begin{array}{ll} v_0 = 0,087 & u_0 = 0,015 \\ v_1 = 0,075 & u_1 = 0,61 \\ v_2 = 0,17 & u_2 = 0,23 \end{array}$$

$h_1 h_2 h_3$	I_{ber}	$I_{\text{beob.}}$	$h_1 h_2 h_3$	I_{ber}	$I_{\text{beob.}}$
013	3	3	035	$\frac{1}{2}$	0
014	4	4	036	0	0
015	1	1	037	0	0
016	$\frac{1}{2}$	1	038	3	2
017	$\frac{1}{2}$	1	039	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
018	3	2	115	4	4
019	0	0	116	0	0
0140	$\frac{1}{2}$	0	117	1	1
024	2	2			
025	2	2			
026	14	10			
027	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$			
028	0	0			
029	1	$\frac{1}{2}$			
0240	1	1			

Da S seinen Wert nicht ändert, wenn sämtliche u durch $-u$ oder $0,50 \pm u$ ersetzt werden, braucht eine der Parameter, etwa u_0 , nur für Werte zwischen 0 und 0,25 untersucht zu werden. Durch das Vorherrschen der Bleistreuung kann man, welche die Br -Parameter auch seien, zur folgenden Einschränkung gelangen:

$$\begin{aligned} 018 \text{ st}, 115 \text{ st} - 015 \text{ sw}, 118 \text{ sw} &\text{ ergibt: } \cos u_0 > \sin u_0, u_0 < 0,43 \\ 123 \text{ sst}, 129 \text{ st}, 026 > 006, 0240 > 0010 &\cos 2 u_0 > \frac{1}{2}, u_0 < 0,09 \\ 131 \text{ st}, 032 \text{ st} - 031 \text{ sw}, 132 \text{ sw} &\cos 3 u_0 > \sin 3 u_0, u_0 < 0,04 \\ 151 \text{ sst} &\cos 5 u_0 > \frac{1}{2}, u_0 < 0,03 \\ 183 \text{ st} - 083 \text{ sw} &\cos 8 u_0 > \sin 8 u_0, u_0 < 0,02. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Br -Parameter ist es angebracht, die dritte Schichtlinie zuerst zu betrachten, und zwar die Reflexe $(h_1 h_2 3)$ mit ungeradem h_2 . Die drei Summanden in (1) erhalten dann die Faktoren



$\cos 3 v_0, \cos 3 v_1, \cos 3 v_2$, welche in dem unter a) gefundenen Bereiche respektive klein, klein, groß sind, so daß das letztere

Br -Glied vorherrscht.

Aus den Intensitäten untenstehender Reflexe und ihren Br'' -Struktur faktoren

013 sw, $\sin u_2$

033 ssw, $\sin 3 u_2$

053 ssw, $\sin 5 u_2$

113 nicht beob., $\cos u_2$

133 » » , $\cos 3 u_2$

153 » » , $\cos 5 u_2$

ist zu schließen, daß u_2 etwa $\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ ist.

Weiter geht aus 120 mst, 020 mst, 060 sw, 160 sw hervor, daß u_1 in der Umgebung von 0,10 oder 0,60 liegt; 151 sst entscheidet für 0,60.

Nun folgern wir aus 112 msw und 114 nicht beobachtet, daß $u_2 \approx \frac{1}{4}$.

Fig. 2.

Drehdiagramm nach [004] an einem Kegelstumpf von $PbBr_2$ mit $Cu-K\alpha$ -Strahlung.

Zur Erhaltung mehrerer Schichtlinien ist der Primärstrahl schräg von links gerichtet. Die vertikalen Striche der L-förmigen ersten Reflexe ruhen von der bestrahlten Decke her.

Tabelle V.

Intensitäten aus Drehdiagrammen um [001].
 Die bei $(0\ h_2\ h_3)$ bzw. $(1\ h_2\ h_3)$ aufgezeichnete Intensität ist das Mittel der Intensitäten aller beobachteten Reflexe $(h_1\ h_2\ h_3)$ mit h_1 gerade bzw. ungerade. Die Intensitätsbezeichnung ist eingeklammert, wenn nur Reflexe mit h_1 oder $h_2 = 0$ beobachtbar waren, welchen die halbe Flächenhäufigkeitszahl zukommt. Die Strukturfaktoren S sind berechnet für die Parameter $u_0 = 0,045$, $u_1 = 0,64$, $u_2 = 0,23$, $v_0 = 0,087$, $v_1 = 0,075$, $v_2 = -0,47$.

$h_1\ h_2\ h_3$	I	S	$h_1\ h_2\ h_3$	I	S	$h_1\ h_2\ h_3$	I	S	$h_1\ h_2\ h_3$	I	S	$h_1\ h_2\ h_3$	I	S
200	(sst)	200	401	(—)	34	002	(—)	54	403	(st)	456	004	(sst)	409
020	m	69	041	—	5	012	m	65	043	msw	48	044	m	66
420	m	73	111	m	59	112	msw	47	143	—	148	144	—	24
040	st	100	021	0—m	19	022	m	75	023	msw	64	024	m	54
440	ssw	36	121	st	92	122	ssw	28	423	st	143	124	ssw	32
060	—	42	031	ssw	29	032	st	120	033	ssw	32	034	mst	95
460	ssw	56	134	st	92	132	—	30	433	—	44	134	sw	46
080	st	143	041	0—msw	43	042	—	6	043	msw	55	044	m	74
480	—	47	141	—	2	142	ssw	38	143	sw	65	144	—	22
0100	(sw)	100	051	m	67	052	mst	96	053	ssw	37	054	st	147
1100	sst	170	151	sst	124	152	—	25	453	—	25	454	mst	87
			061	—	14	062	sw	50	063	—	25	064	—	39
			161	msw	64	162	—	7	163	msw	66	164	—	40
			071	m	76	072	mst	98	073	ssw	30	074	sw	39
			171	msw	46	172	st	144	173	—	26	174	(0—m)	73
			081	(—)	54	082	—	40	083	—	46	084	m	70
m	mäßig	181	ssw	31	182	ssw	40	483	mst	144	184	—	24	
sw	schwach	091	m	76	092	—	3	093	—	24	094	sw	57	
ssw	sehr schwach	191	ssw	38	192	sw	58	493	(ssw)	55	494	mst	91	
—	an klarer Stelle im Film nicht gesehen	0101	(—)	46	0402	(ssw)	55	47	1402	ssw	43	1402	—	—

In dieser Umgebung wurden Strukturfaktoren für alle Reflexe der Tab. V berechnet, und durch Vergleich mit den beobachteten Intensitäten die Parameter bestimmt auf:

$$\begin{aligned}u_0 &= 0,015 \pm 0,005 \\u_1 &= 0,61 \pm 0,01 \\u_2 &= 0,23 \pm 0,01.\end{aligned}$$

ad c. Mittels der Reflexe der Tabellen IV und V wurden jetzt die *c*-Parameter weiter eingeschränkt:

$$\begin{aligned}v_0 &= 0,087 \pm 0,003 \\v_1 &= 0,075 \pm 0,01 \\v_2 &= -0,47 \pm 0,01.\end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten ist aus diesen Tabellen zu ersehen, wo I_{ber} und S auf diese Parameterwerte Bezug nehmen. Für die Reflexe mit $h_2 = 0$ ist in der Tab. II S_{ber} für diese Werte noch in der letzten Spalte angeschrieben.

Diskussion der Struktur.

In diesem, bisher für Verbindungen AX_2 noch nicht aufgefundenen Strukturtypus (Fig. 3) bilden die Halogenionen eine verzerrte hexagonale Packung; sie werden von den Bleiionen auseinander gedrängt, so daß diese von drei *Br*-Ionen aus derselben (hexagonalen) Schicht und von je

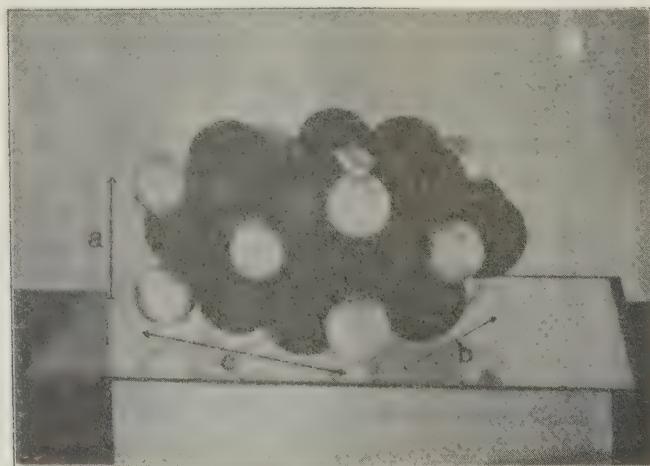


Fig. 3. Strukturmodell des $PbBr_2$.

drei aus den beiden benachbarten Schichten, also im ganzen von neun benachbarten *Br*-Ionen umgeben sind (Fig. 4). Die Halogenionen zerfallen in zwei kristallographisch ungleichwertige Gruppen, die in der

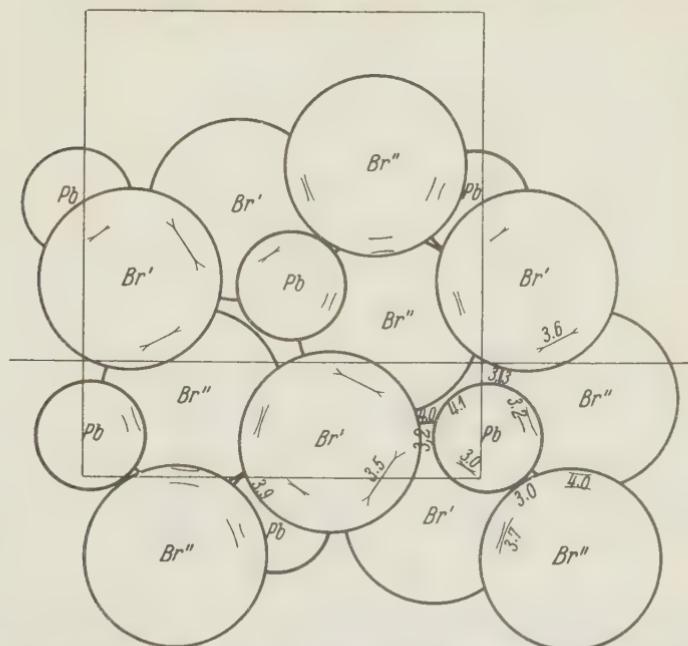


Fig. 4. Die Struktur des $PbBr_2$ in der a -Richtung projiziert. Alle Atommittelpunkte liegen in der Zeichenebene oder in der Höhe $\frac{1}{2}a$. Die Abstände der Atome sind an den Stellen größter Annäherung angeschrieben. Es ist versucht worden, auch die Abstände der in verschiedener Höhe liegenden Atome zu veranschaulichen.

Eine Gleitspiegelebene auf $(001)\frac{1}{2}$ ist eingezeichnet.

Figur durch Br' und Br'' markiert sind. Die Br' sind von vier, die Br'' von fünf Bleiionen umgeben. Auf die Übereinstimmung dieser Koordination mit der in $PbFCl$ und $PbFBr$ haben wir bei der Besprechung dieser erstenen Substanz schon hingewiesen¹⁾.

Geometrisch ist eine einfache Beziehung mit dem Schichtengitter des PbJ_2 zu erblicken. Der Übergang besteht in einer Ordnung der Br -Ionen in der Spiegelebene zu einer unverzerrten hexagonalen Schicht und eine Translation der Pb über $\pm \frac{1}{4}(00)$, so daß die Pb der Ebene $(100)_0$ und die von $(100)_{\frac{1}{2}}$ beide in $(100)_{\frac{1}{4}}$ geraten, während $(100)_{\frac{3}{4}}$ unbesetzt bleibt. Wir können uns vorstellen, daß im Jodid die Größe der

5) Z. Krist. 81, 469. 1932.

J-Ionen eine Koordinationszahl 6, und ihre Polarisierbarkeit ein Schichtengitter zur Folge hat, während im Bromid die *Pb*⁺⁺ eine größere Koordinationszahl anstreben, und neun nächste Nachbarn bekommen, indem sie sich zwischen den Anionen einer anstoßenden Schicht hindurch denen einer zweitnächsten Schicht nähern. Die *Pb*-Ionen tun dies in Zickzackreihen nach der *b*-Achse des Bromids, abwechselnd nach oben und nach unten, so daß die hexagonale Symmetrie zu der von V_h^{16} herabgesetzt wird (Fig. 5).

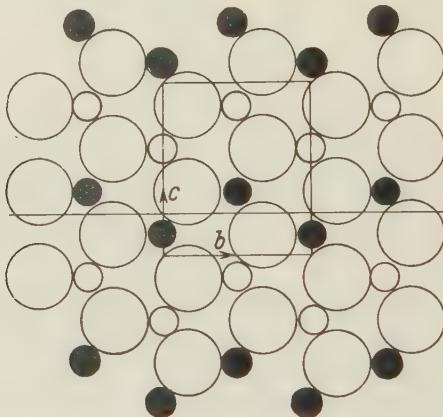


Fig. 5. Beziehung der Strukturen von PbJ_2 und $PbBr_2$. Die (großen) Br -Ionen liegen in der Zeichenebene. Denkt man sich die (kleineren) Pb -Ionen alle in derselben Ebene oberhalb der Br -Schicht, so erhält man einen Teil der PbJ_2 -Struktur, legt man allein die schwarzen Pb -Ionen in dieselbe Ebene wie die Br , so entsteht eine (100)-Schicht des $PbBr_2$. Zum Vergleich mit Fig. 4 ist dieselbe Elementarzelle eingezeichnet.

Ein Pb -Ion hat jetzt auf der einen Seite die Pb derselben Reihe, während die Pb der nächsten Reihe, welche in der PbJ_2 -Struktur eine regelmäßige Umlagerung auf der anderen Seite besorgten, jetzt fehlen. Es ist nach dieser Seite hin also ein Defizit von positiver Ladung, so daß das Pb -Ion sich von der Gleitsymmetrieebene der Zickzackreihe zu entfernen bestrebt ist. In der hexagonalen Idealisierung wäre der *c*-Parameter $\frac{1}{8}$, er ist in Wirklichkeit 0,087, der Abstand von der Gleitspiegellebene, $\frac{1}{4}v$, also etwa 0,04 der *c*-Achse größer.

Bei dieser ungleichmäßigen Umgebung wird die erhebliche Polarisierbarkeit des Bleiion zu einer Deformation veranlassen, welche sich gleichfalls äußert in den kleinen Abständen auf der von der Gleitspiegellebene abgekehrten Seite und der größeren Entfernung der jenseits dieser Ebene gelegenen Br -Ionen (siehe das Bleiion rechts unten in Fig. 4).

Beachtet man diese ungleichen Abstände, und die Polarisation des Bleies, dann erscheint das Kristall aufgebaut aus Schichten nach 001, welche von je zwei Gleitspiegelebenen begrenzt werden, und innerhalb deren die Ionen enger zusammenhängen, als die Ionen zweier verschiedener Schichten. Dies erklärt die gute Spaltbarkeit nach 001 (in der Fig. 4 sind zwei vollständige Schichten dargestellt, mit der sie trennenden Ebene).

Man könnte versuchen, hiermit auch die Doppelbrechung zu erklären. Senkrecht zu den Schichten erwartet man die Mitschwingung der Elektronen am kleinsten; weiter bedingt die dauernde Polarisation in dieser Richtung eine Verfestigung der Ionen. In der a -Richtung dagegen verlaufen Schnuren von Pb - und Br -Ionen, welche nur die kleinsten Abstände aufweisen; da alle Ionen in Symmetrieebenen nach 100 liegen, sind sie in der a -Richtung nicht polarisiert.

Mittels der Prismenmethode haben wir die Brechungsindizes (für *Na*-Licht) bestimmt; $n // c = 2,43_4$, $n // b = 2,476$; $n // a = 2,553$. Dies stimmt also mit der gegebenen Vorstellung überein.

Weiter liegt es auf der Hand, daß die außerordentlich große Polarisation des Bleies von Einfluß ist bei der Entstehung dieses Strukturtypus. Überzeugender als das Chlorid und Bromid, das man hinsichtlich seiner Radienverhältnisse und der Polarisierbarkeit des Anions als einen Übergang zwischen Koordinations- und Schichtengittern auffassen kann, ist in dieser Hinsicht das Fluorid, dessen rhombische Modifikation, wie in der folgenden Arbeit Ketelaars dargetan wird, dem $PbCl_2$ und $PbBr_2$ isomorph ist.

Einen erheblichen Teil der Experimente hat unser Amanuensis, Herr A. Kreuger, in geschickter Weise vorgenommen.

Laboratorium für Kristallographie der Universität.

Eingegangen den 25. August 1932.

Nachschrift. Nach Einsendung dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von H. Braekken, diese Zeitschrift 83, 222, welche für $PbCl_2$ konforme Resultate enthält in Fortsetzung seiner Raumgruppenbestimmung von $PbCl_2$ und $HgCl_2$ aus dem Jahre 1928.

Auch die Struktur von $HgCl_2$ ist neuerdings unabhängig von H. Braekken und in unserem Laboratorium bestimmt worden:

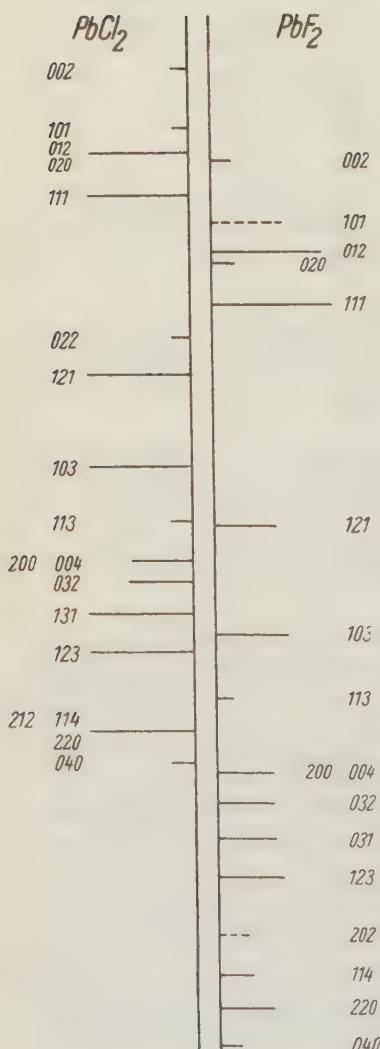
Gitterkonstante $a = 5,963$ $b = 12,735$ $c = 4,324$ (Messung H. Braekkens)
Raumgruppe V_h^{16} . Atomlagen: $0uv$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{v}$; $0, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - v$; $\frac{1}{2}, \bar{u}, v + \frac{1}{2}$
Parameterwerte

	u	v
Hg	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$
Cl'	0	$\frac{3}{4}$
Cl''	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

Es wird noch versucht die Cl -Lagen, die teilweise durch die Raumbeanspruchung bestimmt sind, röntgenanalytisch genauer festzulegen.

Die Kristallstruktur von PbF_2 .

Von
J. A. A. Ketelaar in Amsterdam.
(Mit 4 Textfigur.)



Die nicht-reguläre Modifikation des PbF_2 ist dem rhombischen $PbCl_2$ ($PbBr_2$) isomorph, wie röntgenanalytisch nachgewiesen wird. Wahrscheinlich ist die große Polarisierbarkeit des Kations für diesen Strukturtypus mitbestimmend.

Aus früheren Untersuchungen geht hervor, daß Bleifluorid polymorph ist. Bei höheren Temperaturen ist die kubische Modifikation, welche dem Fluorittypus angehört, stabil. Bei Temperaturen unterhalb etwa 200° besteht als stabile Phase aber eine niedrig symmetrische Form. Bei der Herstellung auf nassem Wege wird immer diese letztere Modifikation erhalten.

Pulveraufnahmen zeigten große Ähnlichkeit mit denen des Bleichlorids und Bromids (Fig. 1). Es zeigte sich, daß das Bleifluorid dem Chlorid und Bromid isomorph ist. Weil es nicht gelang, Kristalle zu züchten, standen nur Pulveraufnahmen zur Verfügung. Unter Zu-hilfenahme der Indizierung der

Fig. 1. Vergleich der Pulverdiagramme des $PbCl_2$ und PbF_2 . Die gestrichelten Linien beziehen sich auf Reflexe, welche mit denen der regulären Modifikation zusammenfallen.

Chloridaufnahmen ließen sie sich leicht indizieren. Für die beobachteten Linien sei auf Fig. 1 und Tab. I verwiesen.

Tabelle I.

Pulveraufnahme von PbF_2 mit $Cr-K_\alpha$ -Strahlung.
Kameraradius 2,47 cm.

d	$10^3 \sin^2 \vartheta$		hkl rhombisch	hkl kubisch	Intensität
	beobachtet	berechnet			
15,4	90,5	90,5	002		sw
16,85	112	113,5 112,5	101	111	st
17,65	122	122	012		st
17,95	127	127	020		sw
19,05	143 _s	144	111		st
19,65	150	150	—	200	msw
25,4	238	239 _s	121		m
28,1	290	292	103		m
28,7	300	300	—	220	sst
29,8	322	323	113		sw
31,85	361	360 361	004 200		m
32,6	376	375	032		m
33,6	396	397	131		m
34,35	411	411	—	311	sst
34,65	417	419	123		m
36,25	449	450 449	202	222	msw
37,3	470	472 _s	114		msw
38,25	489	488	220		m
39,25	509	508	040		sw

Der Elementarkörper besitzt folgende Dimensionen:

$$a = 3,80 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 6,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 7,61 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Mit der Dichte $D_{\text{Lit}} = 8,24$ findet man $3,76 \approx 4$ Moleküle PbF_2 pro Zelle. Die röntgenographisch bestimmte Dichte beträgt 8,75. Die pyknometrisch bestimmte Dichte ist wohl immer zu niedrig, weil, wie aus den Pulverdiagrammen hervorgeht, immer kubisches PbF_2 ($D = 7,66$) beigemischt ist.

Für die Diskussion der Struktur sei auf die vorstehende Arbeit von Nieuwenkamp und Bijvoet verwiesen. Der Parameter der

Bleiatome in der c -Richtung ließ sich zu etwa 1 Achtel bis 1 Neuntel bestimmen.

Mit den üblichen Vorstellungen von dem Einfluß der Atomradien und der Polarisierbarkeit der Anionen ist die Struktur nicht im Einklang. Es wird sich hier wohl um die meist nicht hervortretende Polarisierbarkeit des Kations handeln, welche die Stabilitätsverhältnisse der Strukturtypen ändern kann.

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität Amsterdam.

Eingegangen den 25. August 1932.

Die Struktur von Kalium- und Ammoniumperchlorat.

Von

C. Gottfried (Heidelberg) und C. Schusterius (Berlin-Dahlem).

(Mit 2 Textfiguren.)

Zweck der vorliegenden Arbeit war, die Dimensionen des ClO_4 -Tetraeders, und damit die polarisierende Wirkung des Cl^{+7} -Ions festzustellen. Die Struktur der Perchlorate ist durch die Untersuchungen von R. W. James und W. A. Wood¹⁾ der Struktur der Sulfate von Barium, Strontium und Blei, die mit den Perchloraten isomorph sind, in großen Zügen bekannt. Die Auswahl der zur Untersuchung gelangten beiden Perchlorate ist durch den Gesichtspunkt bestimmt worden, an dem Kaliumsalz die Position des Metallatoms und an dem Ammoniumsalz die Lagen der Sauerstoffatome festzulegen, bei denen zu fürchten war, daß ihre reflektierte Strahlungsenergie bei höheren Reflexionswinkeln im Vergleich mit derjenigen des Kaliums zu klein ausfallen würde, zumal das Chloratom schon wesentlich kräftiger als der Sauerstoff strahlt.

Die Elementarkörperdimensionen und die Raumgruppe der Perchlorate sind durch die Untersuchungen von W. Basche und H. Mark²⁾ und von W. Büssem und K. Herrmann³⁾ einwandfrei nachgewiesen. Danach kristallisieren beide Salze in der Raumgruppe V_h^{16} . Die Identitätsperioden wurden von uns in guter Übereinstimmung mit den Daten der oben erwähnten Autoren bestimmt zu:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$KClO_4$	8,834 Å	5,650 Å	7,240 Å
NH_4ClO_4	9,202 Å	5,816 Å	7,449 Å
	± 0,006 Å	± 0,004 Å	± 0,005 Å

In der Elementarzelle sind je vier Moleküle Perchlorat enthalten. — Als kristallographische Strukturelemente in der Raumgruppe V_h^{16} sind zu

1) R. W. James u. W. A. Wood, Pr. Roy. Soc. **109**, 598. 1925.

2) W. Basche u. H. Mark, Z. Krist. **64**, 1. 1926.

3) W. Büssem u. K. Herrmann, Z. Krist. **67**, 405. 1928.

nennen zwei Spiegelebenen parallel (010) in $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ Höhe der b -Achse. Ferner zwei Gleitspiegelebenen parallel (001) mit der Gleichkomponente $a/2$ und zwei weitere Gleitspiegelebenen parallel (100) mit den Gleitungen $b/2 + c/2$ in $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ Höhe der entsprechenden Achsen. Digonale Achsen gehen senkrecht zu (010) durch den Mittelpunkt, durch die Ecken und durch die Kantenmitten. Weiter liegen digonale Achsen in den Gleitspiegelebenen (100) in $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ der a -Achse und vier weitere digonale Achsen befinden sich in den Schnittgeraden der beiden Gleitspiegel ebenen (001) mit den beiden Spiegelebenen (010). Symmetriezentren sind vorhanden im Mittelpunkt, in den Kantenmitten und den Ecken. — Ein Atom in allgemeinster Lage wird durch die Symmetrieeoperationen in acht Atome vervielfältigt. Setzt man $\vartheta_1 = 2\pi x$, $\vartheta_2 = 2\pi y$, $\vartheta_3 = 2\pi z$ und legt den Anfangspunkt in ein Symmetriezentrum, so sind die äquivalenten Lagen:

$$\begin{array}{ll} \pm(\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3) & \pm(\pi - \vartheta_1, \vartheta_2 - \pi, \vartheta_3 - \pi) \\ \pm(\vartheta_1, \pi - \vartheta_2, \vartheta_3) & \pm(\pi - \vartheta_1, -\vartheta_2, \vartheta_3 - \pi). \end{array}$$

Der resultierende Strukturfaktor in allgemeiner Form lautet dann:

$$\begin{aligned} 2 [(1 + \cos l\pi \cdot \cos h\pi) \cos l\vartheta_3 [\cos h\vartheta_1 \cos k\vartheta_2 (1 + \cos k\pi) \\ - \sin h\vartheta_1 \sin k\vartheta_2 (1 - \cos k\pi)] \\ + (1 - \cos l\pi \cos h\pi) \sin l\vartheta_3 [\sin h\vartheta_1 \cos k\vartheta_2 (1 + \cos k\pi) \\ + \cos h\vartheta_1 \sin k\vartheta_2 (1 - \cos k\pi)]]. \end{aligned}$$

Gute Kristalle wurden erhalten durch Verdunstung einer gesättigten Lösung bei konstanter Temperatur im Thermostaten. Bei beiden Salzen waren die Flächen (001) und (110) gut ausgebildet. Die anderen benötigten Flächen wurden angeschliffen.

Zur Festlegung der Parameter wurden an den Flächen (100), (010), (001) (110), (011) und (102) die absoluten Intensitäten der einzelnen Reflexionen mit $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung bestimmt. Die absolute Intensität einer Reflexion ist bekanntlich nach W. L. Bragg gegeben durch die Formel:

$$\frac{Ew}{I} = \varrho = \frac{\varrho'}{1 - 2g\varrho'} = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{4 \mu_0 m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta} [\Sigma]^2.$$

Hierin bedeuten:

ϱ' die durch den Vergleich mit $NaCl$ (400) gemessene Reflexionsintensität,
 g die Extinktionskonstante,

μ_0 den linearen Absorptionskoeffizienten,

N die Anzahl der brechenden Punkte, hier gleich dem reziproken Wert des Elementarvolumens,

e die Ladung des Elektrons im statischen Maß $4,77 \times 10^{-10}$,

m die Masse des Elektrons $8,999 \times 10^{-28} g$,

λ die Wellenlänge der Strahlung $0,7095 \text{ \AA}$,

c die Lichtgeschwindigkeit,

$1 + \cos^2 2\vartheta$ den Polarisationsfaktor,

$\frac{1}{\sin 2\vartheta}$ die Darwinsche Form des Lorentzfaktors,

Σ den Strukturfaktor.

Über methodische Einzelheiten muß auf die grundlegende Arbeit von W. L. Bragg und J. West¹⁾ verwiesen werden.

Der lineare Absorptionskoeffizient wurde an kleinen Spaltblättchen experimentell bestimmt. Er wurde gefunden für $KClO_4 = 18,3$ (20,8 ber.) und für $NH_4ClO_4 = 8.2$ (ber. 8,6). Die relativ große Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Wert bei dem Kaliumperchlorat beruht darauf, daß in den Spaltblättchen dieses Salzes sehr häufig noch kleine Mengen von Mutterlauge eingeschlossen waren.

Die Extinktionskonstante wurde auf die folgende Weise bestimmt: Nach den Untersuchungen von R. W. James und W. A. Wood (l. c.) liegen beim Bariumsulfat die Bariumatome, die Schwefelatome und die Hälfte der Sauerstoffatome auf den Spiegelebenen parallel (010), während sich die restlichen Sauerstoffatome in allgemeinster Lage befinden. Die Strukturamplitude in dieser Richtung kann daher fast annähernd berechnet werden. Aus dem Verlauf der Differenzen der berechneten Werte zu den gemessenen in den einzelnen Ordnungen wurde die Extinktionskonstante nach der Formel $\varrho' = \frac{\varrho}{1 + 2g\varrho}$ berechnet. Der so erhaltene Wert wurde durch den Vergleich mit anderen Ebenen noch etwas korrigiert. Auf diese Weise wurde für das Kaliumperchlorat $g = 1,8 \times 10^3$ und für das Ammoniumperchlorat $g = 0,5 \times 10^3$ gefunden.

Von W. L. Bragg und J. West sind in der oben zitierten Arbeit eine Reihe von F -Werten veröffentlicht worden, wie sie sich aus ihren Untersuchungen über die Struktur von Silikaten ergeben hatten. Bei Salzen mit ihrer größeren Wärmebewegung werden diese F -Werte keine Gültigkeit haben; sie werden einen steileren Abfall zeigen als dieselben bei Silikaten. Von W. H. Zachariasen²⁾ wurde diese Frage bei seinen Untersuchungen über die Struktur des Kaliumchlorates, $KClO_3$, schon eingehend diskutiert. Die von ihm benutzten F -Werte für Kalium und Sauerstoff konnten daher auch für die vorliegende Untersuchung mit kleinen Änderungen übernommen werden; nicht dagegen die Werte für

1) W. L. Bragg u. I. West, Z. Krist. 69, 418. 1928.

2) W. H. Zachariasen, Z. Krist. 71, 501. 1929.

das Chlor. Im Kaliumchlorat handelt es sich um eine fünffach positives Chlorion, während das Chlorion im Kaliumperchlorat siebenfach positiv ist. Da die Intensität von der Anzahl der Elektronen abhängt, so wird die Reflexion eines siebenfach positiven Chlorions geringer sein als die eines fünffach positiven. Die in dieser Arbeit benutzten *F*-Werte sind in der folgenden Tabelle (I) zusammengestellt, wobei die Werte für das $(NH_4)^+$ -Radikal einer Arbeit von R. W. G. Wyckoff und A. H. Armstrong¹⁾ über das Ammoniumchlorid entnommen sind:

Tabelle I. Atomfaktoren.

$\sin \vartheta$	K^+	Cl^{+7}	$(NH_4)^+$	O^{-2}
0,40	14,6	9,3	7,5	6,2
0,45	12,0	8,1	5,2	4,5
0,20	9,4	6,7	3,4	3,1
0,25	7,2	5,2	2,2	1,9
0,30	6,0	4,5	1,6	1,3
0,35	4,9	3,8	1,2	0,9
0,40	4,0	3,2	0,9	0,7
0,45	3,1	2,7	0,6	0,4
0,50	2,3	2,1	0,4	0,25
0,55	1,6	1,5	0,25	0,20
0,60	1,1	0,9	0,1	0,1

In den folgenden beiden Tabellen (II und III) sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt:

Tabelle II. Kaliumperchlorat.

hkl	$\sin \vartheta$	ϱ'	ϱ	$\pm \Sigma$ gemessen	Σ berechnet
200	0,0804	4,1	4,2	41,0	+ 8,0
002	0,0978	112	183	80	— 66
210	0,1046	204	715	160	— 119
202	0,1248	5,1	5,2	45,2	— 15,0
020	0,1253	111	180	90,0	— 93,6
400	0,1604	11,1	11,5	26,0	— 24,2
004	0,1955	13,2	13,8	31,7	— 33,6
420	0,2032	1,3	1,3	10,0	— 6,2
600	0,2402	6,6	6,8	25,0	— 18,0
404	0,2495	nicht meßbar		—	+ 1,5
040	0,2506	45,2	53,5	72,0	+ 73,6
006	0,2933	17,9	19,0	47,0	+ 45,7
630	0,3048	6,2	6,4	28,4	+ 32,5

1) R. W. G. Wyckoff u. A. H. Armstrong, Z. Krist. 72, 349. 1929.

Tabelle II (Fortsetzung).

hkl	$\sin \vartheta$	ϱ'	ϱ	$\pm \Sigma$ gemessen	Σ berechnet
800	0,3202	20,6	22,4	54,0	+ 51,0
606	0,3744	nicht meßbar		—	— 3,9
060	0,3759	6,5	6,7	33,0	— 32,5
008	0,3910	5,2	5,3	30,0	— 26,6
10,0,0	0,4003	0,6	0,6	10,1	+ 12,0
840	0,4064	5,9	6,1	33,2	— 35,0
12,0,0	0,4804	0,25	0,25	8,0	+ 7,0
0,0,40	0,4888	nicht meßbar		—	+ 2,0
080	0,5012	4,8	4,8	17,0	+ 20,4
10,5,0	0,5080	4,8	4,8	24,0	+ 16,0
0,40,0	0,6265	0,3	0,3	10,0	— 9,9

Tabelle III. Ammoniumperchlorat.

hkl	$\sin \vartheta$	ϱ'	ϱ	$\pm \Sigma$ gemessen	Σ berechnet
200	0,0770	95,0	105,0	42,0	+ 39,0
041	0,0773	274	378	80,0	+ 106
002	0,0952	130	149	55,0	— 50,0
210	0,0982	297	423	95,7	— 103
020	0,1220	169	203	74,0	— 69,3
400	0,1542	25,8	26,5	30,3	— 29,0
022	0,1547	1,0	1,0	5,9	+ 4,5
004	0,1905	3,0	3,0	11,4	— 11,8
420	0,1965	0,8	0,8	6,0	+ 3,0
600	0,2311	18,7	18,9	32,0	— 32,5
033	0,2320	2,0	2,0	10,4	— 8,0
040	0,2439	53,6	56,5	57,1	+ 56,4
006	0,2860	4,8	4,8	18,3	+ 19,6
630	0,2946	4,0	4,0	17,1	+ 16,5
800	0,3082	14,9	15,0	34,0	— 34,5
044	0,3093	nicht meßbar		—	— 3,4
060	0,3657	6,4	6,4	24,8	— 22,0
008	0,3814	5,7	5,7	24,0	— 24,5
055	0,3867	0,3	0,3	5,5	— 5,9
10,0,0	0,3854	0,25	0,25	3,9	— 4,0
840	0,3928	6,8	6,8	26,7	— 24,4
12,0,0	0,4625	0,36	0,36	7,0	+ 7,5
066	0,4640	sehr schwach		—	— 5,2
0,0,40	0,4766	0,3	0,3	7,0	+ 8,5
080	0,4879	0,8	0,8	11,0	+ 14,2
10,5,0	0,4909	1,30	1,34	14,0	+ 16,0
12,6,0	0,5892	0,07	0,07	3,5	— 2,4

Die Betrachtung der Intensitäten der verschiedenen Ordnungen in ihren Verhältnissen zueinander zeigt, daß der Intensitätsabfall der Fläche (010) als normal anzusehen ist. Auf dieser Ebene befindet sich die Hauptmenge der Atome. Die starke Ordnung von (800) und die sehr schwache von (400) deuten auf die Aufeinanderfolge von Chlor—Kation—Kation—Chlor-Gittern in der Richtung der a -Achse in einem Abstand von $\frac{1}{8}a$. Dieser Unterschied in der Reflexionsintensität tritt naturgemäß besonders hervor, wenn Kalium als Kation fungiert, wobei der absolute ϱ' -Wert von (800) sogar höher ist als derjenige von (400).

Ebenso weist die starke vierte Ordnung von (210) darauf hin, daß in dieser Richtung mit Kationen und Chlorionen gemischt besetzte Gitter mit $\frac{1}{4}$ Abstand zu finden sind. Zwischen zwei solcher Gitterpaare besteht ein Raum von $\frac{3}{4}$, welcher das gute Spaltvermögen parallel (210) (kristallographisch 110) erklärt.

In der c -Richtung erscheint (006) mit großer Intensität, weil dort Kationen in $1/6$ Abstand zu finden sind, beim Kaliumsalz naturgemäß wieder stärker hervortretend, entsprechend dem schwereren Kation.

Jede Spiegelebene parallel (010) wird von zwei Kationen, zwei Chloratomen und von weiteren zweimal zwei Sauerstoffatomen besetzt. Die übrigen acht Sauerstoffatome befinden sich in der allgemeinsten Lage. Im Ganzen waren also elf Parameter zu bestimmen. Die gefundenen Parameterwerte sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.
Parameterwerte.

Kaliumperchlorat				Ammoniumperchlorat			
Atome	u	v	w	Atome	u	v	w
O_I	0,175	0,250	0,050	O_I	0,169	0,250	0,050
O_{II}	0,078	0,250	0,406	O_{II}	0,078	0,250	0,400
O_8	0,083	0,042	0,481	O_8	0,075	0,042	0,481
Cl	0,075	0,250	0,489	Cl	0,067	0,250	0,494 ₅
K	0,492	0,250	0,467	NH_4	0,497	0,250	0,472

In dieser Tabelle bedeuten O_I und O_{II} die Sauerstoffatome in der Spiegelebene. Das Symbol O_8 bezeichnet das achtzählige Sauerstoffatom in allgemeiner Lage. In Fig. 1 ist eine Projektion der Struktur auf die (010)-Ebene dargestellt: die eingeschriebenen Zahlen bezeichnen die Höhe der einzelnen Atome über der (010)-Ebene in Bruchteilen der b -Achse. Aus Fig. 2, die eine Projektion auf die (001)-Ebene darstellt, ist sehr gut die Ursache der guten Spaltbarkeit nach (210) zu erkennen.

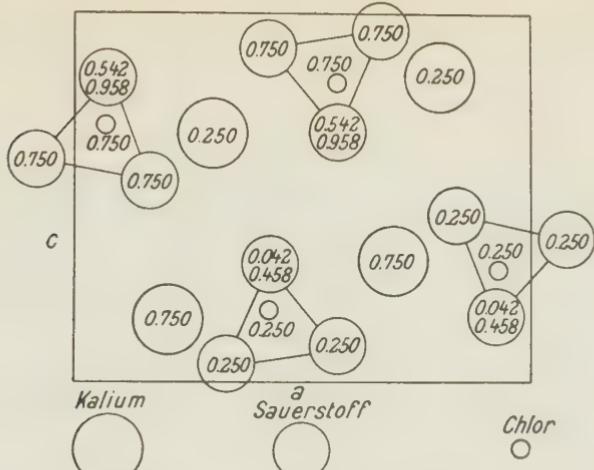
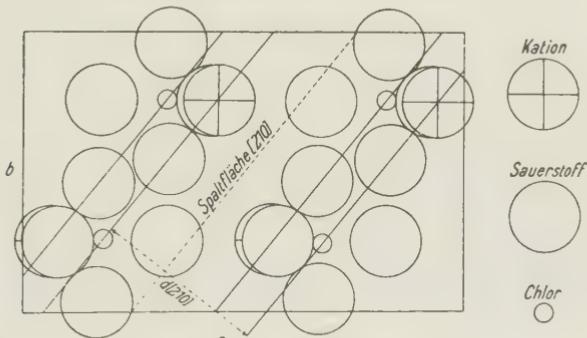
Fig. 1. Projektion von $KClO_4$ auf (010).

Fig. 2. Projektion auf (001).

In der folgenden Tab. V sind die gefundenen Abstände in Å der einzelnen Atome in den beiden Gittern zusammengestellt. Fehlergrenze $\pm 0,05$ Å.

Tabelle V. Atomabstände.

Atome	$KClO_4$	NH_4ClO_4	Atome	$KClO_4$	NH_4ClO_4
$O_I - O_{II}$	2,27	2,31	1 Kation — O	2,78	2,83
$O_8 - O_8$	2,35	2,42	1 « — O	2,84	2,90
$O_8 - O_{II}$	2,41	2,47	2 « — O	2,81	2,94
$O_8 - O_I$	2,42	2,50	2 « — O	2,94	3,03
Mittel	2,36	2,42	2 « — O	2,94	3,11
$O_I - Cl$	1,34	1,43	2 « — O	3,18	3,28
$O_{II} - Cl$	1,48	1,51	2 « — O	3,42	3,54
$O_8 - Cl$	1,51	1,53	Mittel	3,02	3,12
Mittel	1,44	1,49			

Das ClO_4 -Tetraeder zeigt Abweichungen von der regelmäßigen Form, die bei beiden Salzen innerhalb der Fehlergrenzen dieselben sind. Die größte Differenz ist beim KClO_4 0,15 Å und beim NH_4ClO_4 0,19 Å. Der Elementarkörper des Ammonsalzes ist etwa 10% größer, so daß man für das KClO_4 eine etwas gedrängtere Packung annehmen muß. Dementsprechend ergeben sich alle Abstände kleiner. Den kürzesten Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen desselben Tetraeders besitzt KClO_4 mit 2,27 Å. Im Ammoniumperchlorat liegt derselbe Wert bei 2,31. Es ist dies die Entfernung der beiden Sauerstoffatome in der Spiegelebene. Die tetragonale Drehspiegelachse des Tetraeders bildet beim Kalium- und Ammoniumperchlorat einen Winkel von $100,2^\circ$ bzw. $99,3^\circ \pm 1^\circ$ mit der a -Achse. Im Hinblick auf die Untersuchung der kubischen Perchlorate von K. Herrmann und W. Ilge¹⁾ ist also zu bemerken, daß beim Übergang von der kubischen in die rhombische Modifikation um eine Achse senkrecht zur Spiegelebene, wie erwartet, eine Drehung erfolgt.

Nach W. H. Zachariasen (l. c.) beträgt im Kaliumchlorat der kürzeste und der mittlere Abstand $O-O$ 2,33 bzw. 2,38 Å, im Kaliumperchlorat 2,27 bzw. 2,36 Å. Es scheint demnach im KClO_4 trotz der gegen das KClO_3 um eins erhöhten Koordinationszahl das siebenfach geladene Chlorion im Vergleich mit dem fünffach positiven Chlor im Kaliumchlorat eine stärkere Kontraktion des Tetraeders hervorzubringen.

Die Entfernung $O-Cl$ beträgt im Kaliumperchlorat 1,44 und 1,49 Å. Bei dem NH_4ClO_4 ist dieser Wert wieder etwas größer, und in genügender Übereinstimmung mit dem nach W. H. Zachariasen²⁾ errechneten Wert von 1,46 Å.

Wie von R. W. James und W. A. Wood (l. c.) für das Bariumsulfat, so wurde auch bei den untersuchten Perchloraten gefunden, daß ein Kation von 12 Sauerstoffatomen umgeben ist, und zwar, wenn Kalium Kation ist, in einer mittleren Entfernung von 3,02 Å. Der nach W. H. Zachariasen (l. c.) errechnete Wert ist 3,05 Å. Beim NH_4ClO_4 ist dieser Abstand mit 3,12 Å. um ein Zehntel größer, entsprechend dem ebenfalls um ein Zehntel gestiegenen Kationenradius.

Zusammenfassung.

KClO_4 und NH_4ClO_4 kristallisieren rhombisch-bipyramidal in der Raumgruppe V_h^{16} . Die Dimensionen der Zellen, die je vier Moleküle enthalten, sind:

1) K. Herrmann u. W. Ilge, Z. Krist. 75, 41, 1930.

2) W. H. Zachariasen, Z. Krist. 80, 137, 1931.

$$KClO_4: a = 8,834 \pm 0,006 \text{ \AA}, \quad b = 5,650 \pm 0,004 \text{ \AA}, \\ c = 7,240 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

$$NH_4ClO_4: a = 9,202 \pm 0,006 \text{ \AA}, \quad b = 5,816 \pm 0,004 \text{ \AA}, \\ c = 7,449 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

Auf den Spiegelebenen parallel (010) in Punktlagen mit zwei Freiheitsgeraden liegen $8K$ bzw. $8NH_4$, $8Cl$ und $8O$. Die restlichen $8O$ befinden sich in allgemeinster Lage. Die Parameter wurden gefunden zu (die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Ammonsalz):

	<i>u</i>	<i>v</i>	
O_I	0,175 (0,169)	0,250 (0,250)	0,050 (0,050)
O_{II}	0,078 (0,078)	0,250 (0,250)	0,106 (0,100)
O_8	0,083 (0,075)	0,042 (0,042)	0,181 (0,181)
Cl	0,075 (0,067)	0,250 (0,250)	0,189 (0,194 ₅)
$K(NH_4)$	0,192 (0,197)	0,250 (0,250)	0,167 (0,172)

Das Kalium (Ammonium) ist von zwölf Sauerstoffatomen umgeben; der mittlere Abstand $K(NH_4)-O$ beträgt 3,02 (3,12) Å. Jedes Cl ist von vier Sauerstoffatomen umgeben, die ein nicht vollkommen regelmäßiges Tetraeder bilden; der Abstand $O-O$ im Tetraeder beträgt im Mittel 2,36 (2,42) Å, der Abstand $Cl-O$ 1,44 (1,49) Å.

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung angefertigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankt der eine von uns (C. G.) für die Überlassung der Ionisationsapparatur.

Heidelberg, August 1932.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen 25. August 1932.

Röntgenographische Untersuchungen über die Orientierungsänderung des Kristallgitters bei Modifikationsänderung einer Substanz¹⁾.

Von

Hikoroku Shōji in Sendai (Japan).

(Mit 11 Textfiguren.)

Übersicht.

Es wird gezeigt, daß Verfassers und Anderer Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen bei den Fällen von Fe , ZnS und $CaCO_3$, wie beim Falle von SiO_2 , mit den vom Verfasser früher veröffentlichten Übergangsmechanismen der Kristallgitter übereinstimmen.

Wir haben früher²⁾ die geometrischen Beziehungen unter den Strukturen der Modifikationen einer Substanz oder die Übergangsmechanismen der Kristallgitter bei einer Modifikationsänderung untersucht. Entsprechen diese Mechanismen der Wirklichkeit, so muß die Änderung der Kristallorientierung beim Gitterübergang experimentell nachgewiesen werden können. Im Falle von Quarz³⁾ ist experimentell sicher erwiesen, daß ein Einkristall von α -Quarz bei der Umwandlung in einen Einkristall von β -Quarz und die c -Achsenrichtung im ersten auch in die c -Achsenrichtung im zweiten und umgekehrt übergeht. Im folgenden wird die röntgenographische Untersuchung nach Kurdjumow und Sachs im Falle von Stahl besprochen, und die röntgenographischen Untersuchungen bei den Fällen von ZnS und $CaCO_3$ werden beschrieben.

1. Eisen, Fe .

a) Das Eisengitter geht beim A_3 -Umwandlungspunkt von einem innenzentrierten kubischen in ein flächenzentriertes kubisches oder umgekehrt über. Kurdjumow und Sachs⁴⁾ haben bei abgeschrecktem Stahl mit 1.4% Kohlenstoff röntgenographisch gezeigt, daß eine der (111)-Massen-

1) H. Shōji, Kinzoku-no-Kenkyū 9, 31. 1932.

2) H. Shōji, Z. Krist. 77, 381. 1934.

3) F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder. S. 64. Berlin 1922. — R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. 63, 512. 1926.

4) G. Kurdjumow und G. Sachs, Z. Physik 64, 336. 1930.

ebenenserien im Austenit beim Anlassen in eine der (110)-Massenebenen-serien im α -Eisen und parallel den ersteren übergeht, wie Tabelle I zeigt.

Tabelle I.
Orientierungszusammenhang zwischen Austenit und α -Eisen
(nach Kurdjumow und Sachs).

α -Eisen		Austenit
(011)		(111)
[111]		[101]
(001)	10,5° von {100}	
(100)	5,5° von {110}	
(010)	10° von {110}	

Die genannten Autoren haben dann hierfür einen Übergangsmechanismus vorgeschlagen. Nun ist bekannt¹⁾, daß ein flächenzentriertes kubisches Gitter als ein innenzentriertes tetragonales mit einem Achsenverhältnis $\sqrt{2} : 1$ angesehen werden kann und daß dies, wenn es in der c -Richtung eine Kontraktion und in den zwei dazu senkrechten Richtungen Dilatationen erfährt, in ein innenzentriertes kubisches übergeht; dabei gehen die vier (111)-Massenebenenserien im ersten Gitter in vier der sechs (110)-Massenebenenserien im letzteren über. Das Ergebnis des oben beschriebenen Experiments zeigt, daß in diesem Falle sich das auf diese Weise neu entstandene innenzentrierte kubische Gitter, bis es in die in Tabelle I angegebene Lage kommt, um den Winkel 9° 44' um die [110]-Achse und dann um 5° 16' um die [111]-Achse im ursprünglichen flächenzentrierten kubischen Gitter als Ganzes wie ein starrer Körper drehen muß. Läßt man daher die Drehung des Gitters als Ganzes wie ein starrer Körper außer acht²⁾, so stimmt der oben beschriebene Übergangsmechanismus des Eisengitters schließlich mit dem durch Kurdjumow und Sachs vorgeschlagenen überein.

b) Wir haben Laueaufnahmen von Eiseneinkristallen aus reinem Eisen von rund 0,7 mm Dicke in einem elektrischen Platinofen mit W -Röntgenstrahlen bei Zimmertemperatur und bei einer Temperatur von 960° C an derselben Stelle gemacht. Fig. 1 zeigt die schematische Darstellung der Einrichtung. P ist der Platinofen, an beiden Enden von Glimmerplättchen g_1 und g_2 eingefaßt. B_1 und b sind Blenden aus Nickel mit

1) P. Niggli, Lehrb. d. Min. I, 2. Aufl., S. 494. Berlin 1924. — E. C. Bain, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **70**, 25. 1924. — K. Honda and S. Sekito, Sci. Rep. Tohoku. **17**, 743. 1928. — H. Shōji, a. a. O., 385.

2) H. Shōji, a. a. O., Anm. (1) auf S. 382.

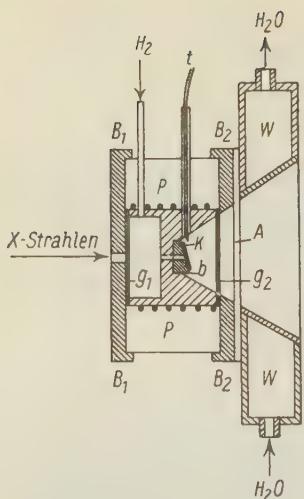


Fig. 1. Schematische Darstellung der Einrichtung für Laueaufnahmen bei hohen Temperaturen (nach A. Ôsawa).

nach Abkühlung, D bei 960°C wieder nach Glühen und E nochmal bei Zimmertemperatur nach Abkühlung. C und E sind ebenso wie A vierzählig. Fig. 3 A, B und C stellen Laueaufnahmen eines anderen Kristallplättchens bei Durchstrahlung in der [110]-Richtung dar: A bei Zimmertemperatur, B bei 960°C und C wieder bei Zimmertemperatur nach Abkühlung. C ist ebenso wie A doppelt zweizählig. Aus diesen Aufnahmen erkennt man, daß das flächenzentrierte kubische Gitter des

Öffnungen von 3 mm und 1,5 mm Durchmesser, die 18 mm voneinander entfernt sind, und B_2 ist eine Nickelplatte mit einer Öffnung von 25 mm Durchmesser. Die Neigung der Blendenfläche b wurde bei jedem Kristallplättchen K , das auf b aufgeklebt wurde, genau festgestellt. A ist ein Asbestplättchen und W ein Wasserkühler. Die Aufnahmen wurden bei hoher Temperatur in Wasserstoff durchgeführt und die Temperatur mit einem Thermoelement t gemessen. Die Bedingungen für die Aufnahmen waren: 60 kV, 3,5 mA, $1\frac{1}{2}$ Stunden mit Verstärkungsschirm und Plattenabstand = 50 mm.

Fig. 2 A—E stellen die so erhaltenen Laueaufnahmen eines Eiseneinkristallplättchens bei Durchstrahlung in der [001]-Richtung dar: A bei Zimmertemperatur, B bei 960°C , C wieder bei Zimmertemperatur



Fig. 2 A. Laueaufnahme des Eisens bei Zimmertemperatur.
Strahlungsrichtung $\perp (001)$.

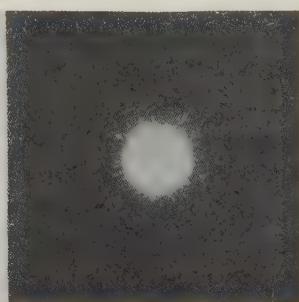


Fig. 2 B. Laueaufnahme des Eisens bei 960°C . 2 A gegläht.

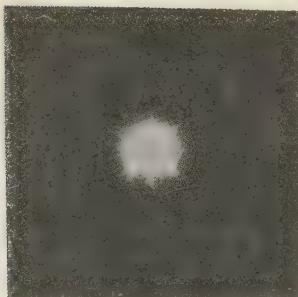


Fig. 2C. Laueaufnahme des Eisens bei Zimmertemperatur. 2B abgekühlt.

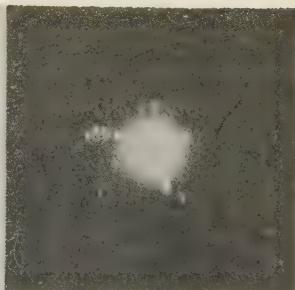


Fig. 2D. Laueaufnahme des Eisens bei 960° C. 2C geglüht.

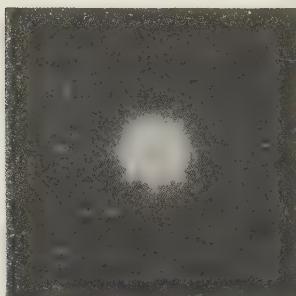


Fig. 2E. Laueaufnahme des Eisens bei Zimmertemperatur.
2D abgekühlt.



Fig. 3A. Laueaufnahme des Eisens bei Zimmertemperatur.
Strahlungsrichtung \perp (110).

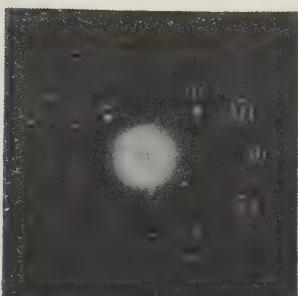


Fig. 3B. Laueaufnahme des Eisens bei 960° C. 3A geglüht.

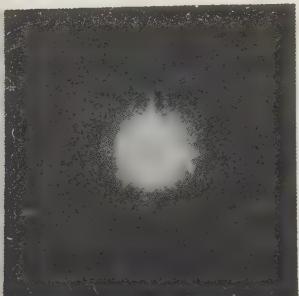


Fig. 3C. Laueaufnahme des Eisens bei Zimmertemperatur. 3B abgekühlt.

Eisens in diesem Falle beim Abkühlen in das ursprüngliche innenzentrierte kubische Gitter seiner Anfangsorientierung vor dem Glühen zurückzukehren strebt.

M. Majima und S. Togino¹⁾ haben verschiedene Laueaufnahmen eines flächenzentrierten kubischen Aluminiumgitters bei Durchstrahlung in verschiedenen Richtungen gemacht. Man kann beim Vergleich von Fig. 2 D mit dem Bild bei $\alpha = 10^\circ$ und $\beta = 5^\circ$, einem jener Lauebilder Majimas und Toginos, den (100)-Interferenzpunkt feststellen. Man kann ihn dann auf seine Polkugel eintragen und diese so drehen, daß der Punkt auf den Grundkreis fällt. Auf diese Weise kann man an Hand von Fig. 2A und D und unter Anwendung der von Schiebold und Sachs²⁾ angegebenen graphischen Methode die Orientierung des γ -Eisengitters gegenüber dem ursprünglichen α -Eisengitter feststellen. Die dritte Spalte in Tabelle II zeigt dieselbe. Weiter kann man beim Vergleich von Fig. 3 B mit dem Bild bei $\alpha = 30^\circ$ und $\beta = 15^\circ$, einem andern der oben genannten Lauebilder, die [110]-Zone des γ -Eisengitters feststellen. In Fig. 3 B ist ein Teil der zur [110]-Zone gehörenden Interferenzpunkte beziffert. Dies stimmt auch mit dem durch die graphische

Tabelle II.

Orientierungszusammenhang zwischen α - und γ -Eisengitter.

α -Eisen	γ -Eisen	Orientierung	
(001)	{100}	11°	25°
(100)	{110}	48°	13°
(010)	{110}	21°	28°

Methode nach Schiebold und Sachs erhaltenen Ergebnis überein. Dreht man dann die Polkugel so, daß der [110]-Reflexionskreis auf den Grundkreis fällt, so kann man die Orientierung des γ -Eisengitters gegenüber dem ursprünglichen α -Eisengitter feststellen. Die 4. Spalte in Tabelle II gibt das Resultat. Man erkennt beim Vergleich der Tabelle II mit Tabelle I, daß sich im Falle von α -Eisen \rightarrow γ -Eisen eine Abweichung um rund 20° von dem durch Kurdjumow und Sachs gewonnenen Ergebnis zeigt und daß die Größe der Drehung des Gitters als Ganzes in jedem Falle ziemlich verschieden sein kann.

1) M. Majima und S. Togino, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res., Tokyo, 7, 75, 1927.

2) E. Schiebold und G. Sachs, Z. Krist. 63, 34, 1926.

2. Zinkblende und Wurtzit, ZnS .

Allen und Crenshaw¹⁾ haben gezeigt, daß Zinkblende in H_2S -Dampf ungefähr bis auf $1100^\circ C$ geglüht und dann abgekühlt, zum größten Teil in Wurtzit übergeht. Wir haben Laueaufnahmen²⁾ von Zinkblendeplättchen, dessen Normale in der [111]-Richtung liegt und das $\frac{1}{2}$ mm dick ist, bei senkrechter Durchstrahlung und bei Zimmertemperatur vor und nach dem Glühen durchgeführt³⁾. Fig. 4 A stellt eine dreizählige Aufnahme vor dem Glühen dar, während Fig. 4 B und C Aufnahmen desselben Plättchens nach wiederholtem 1—4 stündigem Glühen in H_2S -Dampf bei Temperaturen zwischen 1050° — $1110^\circ C$ zeigen. Fig. 5 und 6 A stellen zwei verschiedene Aufnahmen zweier verschiedener Teile *a* und *b* eines zweiten in Wurtzit übergegangenen Kristallplättchens dar, während eine noch andere Aufnahme seines dritten Teils *c* ein gleiches Bild wie Fig. 4 C zeigt. Der wichtigste Unterschied unter diesen 3 Bildern besteht darin, daß eines von ihnen, wenn es um den Winkel 60° oder 120° in der Bildebene gedreht wird, in die Lage der andern kommt. Man sieht beim Vergleich von Fig. 4 A—6 A miteinander, daß sich die Bilder durch die Umwandlung verändern, und daß eine von den [112]-Zonenellipsen in Fig. 4 A in eine gleich große Zonenellipse in Fig. 4 C,



Fig. 4 A. Dreizählige Laueaufnahme der Zinkblende Nr. 1.
Strahlungsrichtung \perp (111).

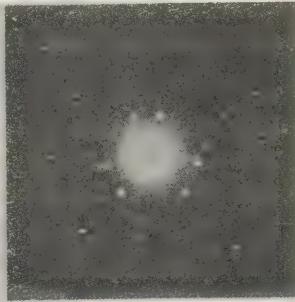


Fig. 4 B. Laueaufnahme der Zinkblende Nr. 1. 4 A 2 Stunden lang bei $1050^\circ C$ geglüht und abgekühlt.

1) E. T. Allen und J. L. Crenshaw, Z. anorg. Ch. 79, 425. 1943.

2) W-Strahlung, 60 kV, 3—4 mA, 2—3 Stunden ohne Verstärkungsschirm, Plattenabstand 37 mm.

3) Das Kristallplättchen wurde nicht an derselben Stelle, an der es durchleuchtet wurde, sondern in einem Ofen an anderer Stelle geglüht und abgekühlt, und daher war eine kleine Orientierungsänderung bei jeder Einstellung vor und nach dem Glühen unvermeidlich.



Fig. 4 C. Laueaufnahme der Zinkblende Nr. 1. 4 B 1 Stunde lang bei 1050°C geglüht und dann 4 Stunden lang bei 1090°C geglüht und abgekühlt.

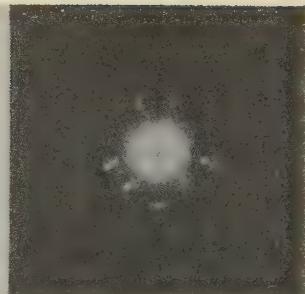


Fig. 5. Laueaufnahme des Teils *a* in Zinkblende Nr. 2, die einige Stunden lang bei 1050°C und dann bei 1110°C 1 Stunde lang geglüht und abgekühlt wurde.

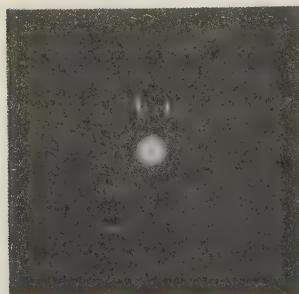


Fig. 6 A.

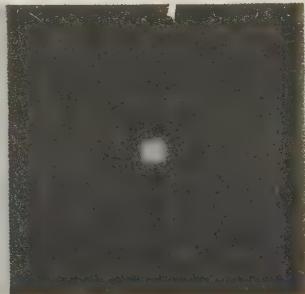


Fig. 6 B.

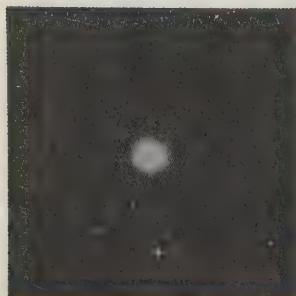


Fig. 6 C.

Fig. 6 A. Laueaufnahme des Teils *b* in Zinkblende Nr. 2 bei Fig. 5.

Fig. 6 B. Der Kristall bei Fig. 6 A um den Winkel von 19° um die zur Strahlungsrichtung senkrecht stehende Horizontalachse gedreht.

Fig. 6 C. Der Kristall bei Fig. 6 B um den Winkel von 90° um dieselbe Horizontalachse gedreht.

5 und 6 Å übergeht. Die Neigung der betreffenden Zonenachse zur Strahlenrichtung erhält man graphisch aus dem großen Durchmesser der Zonenellipse (30 mm) und dem Abstand der photographischen Platte vom Kristallplättchen (37 mm) zu 19° . Die doppelt zwei- bis sechszählige Aufnahme (Fig. 6B bzw. C) erhält man, wenn man das Kristallplättchen bei Fig. 6A um die zur Strahlungsrichtung senkrecht stehende Horizontalachse um den Winkel 19° bzw. 109° dreht. Mittels Debye-Scherreraufnahmen¹⁾ des Zinkblendepulvers, vor und nach dem Glühen in H_2S bis auf $1090^\circ C$ und sofortigem Abkühlen ließ sich zeigen, daß der Gitterübergang wirklich vor sich gegangen ist. Die Winkel zwischen zwei von den [111]-Richtungen in der Zinkblende betragen alle 109° (oder 71°). Man kann daher aus diesen experimentellen Ergebnissen darauf schließen, daß ein Zinkblendeeinkristall bei der Umwandlung in einen Wurtzitpolykristall aus ziemlich groben Kristalliten und eine der [111]-Richtungen in jenem in die [0001]-Richtung in diesem und parallel dazu übergeht.

3. Aragonit und Calcit, $CaCO_3$.

Aragonit geht bei über $400^\circ C$ allmählich in Calcit über. Wir haben Laueaufnahmen von einem Aragonitkristallplättchen, dessen Normale in der *c*-Richtung liegt und das $\frac{1}{2}$ mm dick ist, bei senkrechter Durchstrahlung und bei Zimmertemperatur vor und nach dem Erhitzen²⁾ gemacht. Fig. 7 A zeigt eine pseudohexagonale Aufnahme vor dem Erhitzen, während Fig. 7 B eine sechszählige desselben Plättchens nach 5ständigem Erhitzen in CO_2 bei 450° — $500^\circ C$ darstellt. Man erhielt eine ganz gleiche Aufnahme wie diese in Fig. 7 B, nach abermaligem 5ständigem Erhitzen desselben Plättchens bei $600^\circ C$ und nach 10ständigem bei $700^\circ C$ ³⁾. Debye-Scherrerpulveraufnahmen von Aragonit vor und nach 5ständiger Erhitzung in CO_2 bei 450° — $500^\circ C$ und von Calcit beweisen, daß der Aragonitkristall tatsächlich in Calcit übergegangen ist. Fig. 8 zeigt eine sechszählige Aufnahme eines zweiten Kristallplättchens nach 1ständigem Erhitzen in CO_2 bei $550^\circ C$. Man erhielt auch eine ganz gleiche nach abermaliger 4ständiger Erhitzung desselben Plättchens bei $550^\circ C$. Fig. 9 zeigt eine andere sechszählige Aufnahme eines dritten

1) Cu-Strahlung, 40 kV, 8 mA, 10 Stunden, Kameradurchmesser 75 mm.

2) In diesem Fall wurde das Kristallplättchen das eine Mal nicht an derselben Stelle und das andere Mal an derselben Stelle, an der es durchleuchtet wurde, erhitzt und abgekühlt.

3) Eine gleiche Aufnahme erhielt man auch an einem Plättchen, das 2 Stunden lang bei $450^\circ C$ erhitzt und abgekühlt wurde.



Fig. 7 A. Pseudohexagonale Laueaufnahme des Aragonits Nr. 1.
Strahlungsrichtung \perp (001).

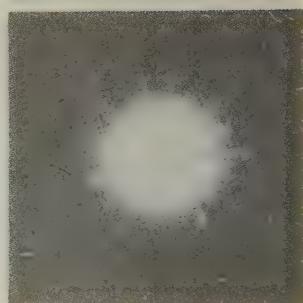


Fig. 7 B. Laueaufnahme des Aragonits Nr. 1, nach 5 stündiger Erhitzung bei 450°—500° C und Abkühlung.

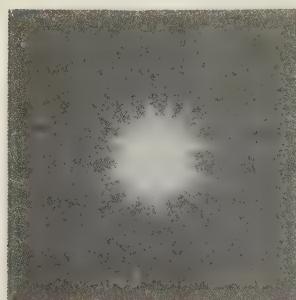


Fig. 8. Laueaufnahme des Aragonits Nr. 2, der 1 Stunde lang bei 550° C erhitzt und abgekühlt wurde.



Fig. 9. Debye-Scherreraufnahme des Aragonits Nr. 3, der 2 Stunden lang bei 600° C erhitzt und abgekühlt wurde.
Mo-Strahlung.

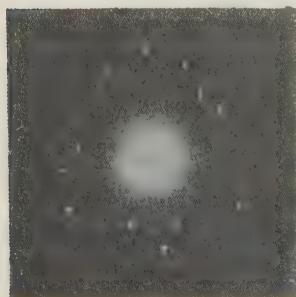


Fig. 10. Dreizählige Laueaufnahme von Calcit. Strahlungsrichtung \perp (111).

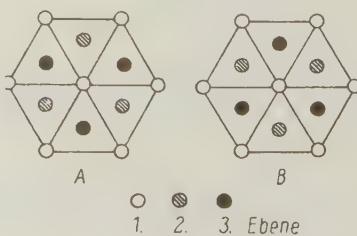


Fig. 11. Schematische Darstellung der Zwillingsbildung von Calcit.

Kristallplättchens, nach 2stündigem Erhitzen in CO_2 bei $600^\circ C$ durch monochromatische Mo -Strahlung¹⁾. Es gab durch weiße W -Strahlung keinen Laueinterferenzpunkt. Die Debye-Scherrer pulveraufnahmen aller dieser erhitzten Kristalle waren genau so wie die von Calcit. Man erkennt daher aus diesen experimentellen Ergebnissen, daß sich der Übergang von Aragonit in Calcit ziemlich verschieden vollzieht, indem er von der Temperatur (und wie weitere Versuche erwiesen, auch von der Temperaturverteilung im Plättchen) während der Umwandlung abhängt, und daß die [001]-Richtung in Aragonit in eine scheinbar sechszählige Drehungsachsenrichtung überzugehen strebt und ein Einkristall sich in einen Polykristall aus sehr feinen Kristalliten umwandelt. Calcit hat jedoch keine sechszählige Drehungsachse, sondern nur eine dreizählige Drehungsachse [111] = [0001]. Fig. 10 zeigt eine dreizählige Aufnahme desselben. Diese Tatsachen kann man durch die Annahme erklären, daß die [001]-Richtung in Aragonit bei der Umwandlung in die [111]-Richtung in Calcit und parallel dazu übergeht und sich dazu noch Zwillinge bilden; d. h. als Endlagen eines aus einem Aragonitgitter hervorgegangenen Calcitgitters sind zwei Lagen gleich wahrscheinlich, von denen eine durch Drehung um den Winkel 180° als Ganzes wie ein starrer Körper um die [111]-Achse in die andere übergeführt wird. (Lagen A und B in Fig. 11 als Lagen des an einem Aragonitgitter entstandenen Calcitgitters, wobei die leeren, schraffierten oder vollen Kreise Projektionen der Ionen in den drei CO_3^- , Ca - und CO_3^- -Ionenschichten, die in der [111]-Richtung im Calcitgitter übereinander gelagert sind, auf die (111)-Ebene darstellen.)

Zusammenfassung.

1. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung nach Kurdjumow und Sachs im Falle von abgeschrecktem Stahl wurde besprochen und dasjenige von ZnS und $CaCO_3$ beschrieben.

2. Läßt man die Drehung des Gitters als Ganzes wie ein starrer Körper außer acht, so stimmt der Übergangsmechanismus des Eisen-gitters nach Niggli-Bain-Honda mit dem Ergebnis des röntgenographischen Versuchs nach Kurdjumow und Sachs überein. Ein Einkristall geht in diesem Falle in einen Polykristall über. Beim Falle von α -Eisen $\rightarrow \gamma$ -Eisen kann sich eine Abweichung um rund 20° von dem durch Kurdjumow und Sachs erhaltenen Ergebnis zeigen und die Größe der Drehung des Gitters als Ganzes kann in jedem Falle ziemlich verschieden sein.

1) 55 kV, 3,5 mA, 5 Stunden ohne Verstärkungsschirm.

3. Bei der Umwandlung Zinkblende \rightarrow Wurtzit geht eine der [111]-Richtungen der Zinkblende in die [0001]-Richtung im Wurtzit (und zwar parallel dazu) über, und ein Einkristall wird zu einem Polykristall aus ziemlich groben Kristalliten.

4. Bei der Umwandlung Aragonit \rightarrow Calcit strebt die [001]-Richtung des Aragonit in die [111]-Richtung im Calcit, und zwar derselben parallel überzugehen, und ein Einkristall gibt einen Polykristall aus sehr feinen Kristalliten.

5. Diese experimentellen Ergebnisse stimmen, wie beim Falle von Quarz, mit den Übergangsmechanismen der Kristallgitter bei Modifikationsänderung einer Substanz (früher vom Verfasser veröffentlicht) überein.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. K. Honda für seine dauernde Leitung und Herrn Prof. S. Nishikawa für seine Anregung zu dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen. Ich bin auch Herrn Prof. A. Ôsawa und Herrn T. Takane sowie Herrn T. Sutoki zu Dank verpflichtet.

Eingegangen den 5. Juli 1932.

Para-Bromochlorobenzene and its Congeners: Variate Equivalent Points in Molecular Lattices.

By

Sterling B. Hendricks in Washington.

(With 2 figures.)

The possibility that one set of equivalent points of a lattice might be occupied by various kinds of atoms was considered by W. H. Taylor¹) in his analysis of the analcite structure. T. F. W. Barth and E. Posnjak²) have clearly shown that such a phenomenon enters in the structures of a number of spinels and of lithium ferrite. In the following work a molecular compound, p-bromochlorobenzene, is brought forward as a further exemplar.

In aromatic compounds the great optical anisotropy of the benzene ring lends enhanced value to the optical properties of the crystals as aids in the analyses of their structures. An additional simplification can be effected in the structure analyses if compounds having some atoms of predominant scattering powers are selected for study³). The allocation of such atoms determines the molecular positions in the solid. Advantage has been taken of these factors in the structure analyses of p-dibromo- and p-dichlorobenzene described below.

Experimental Methods.

The pure compounds used were purchased from the Eastman Chemical Company. The required solid solutions of p-dibromo- and p-dichlorobenzene were prepared either by pouring a melt as a thin sheet upon a brass plate or by pouring an alcoholic solution of the required composition into a large volume of water.

1) Z. Krist. 74, 1. 1930.

2) J. Wash. Acad. Sci. 21, 255. 1931; Physic. Rev. 38, 2234. 1931; Z. Krist. 82, 325. 1932.

3) Note, for instance, E. Halmoy and O. Hassel, Z. physikal. Ch. (B) 16, 234. 1932.

Crystals were grown by desiccation or by cooling saturated solutions in absolute alcohol. The densities, where unknown, were determined by suspension in Rohrbach's solution.

Weissenberg, rotating crystal, and oscillating crystal photographs were made with CuK radiation. Powder photographs were made with FeK and CuK radiation. One lattice dimension was obtained from the spacing of the prominently developed face (100) which was measured accurately against βAl_2O_3 as a reference ($d_{(0001)} = 22.48 \text{ \AA}$). CuK radiation was used in order to decrease the transmission of the crystals. The other two dimensions were checked approximately from layer line separations and then calculated from the axial ratios as determined optically. Some of the crystallographic properties as listed by P. Groth are summarized in Table I.

Table I.
Crystallographic properties of some para-aryl halides.

Substance	M.P.	Axial ratio	$\frac{\rho}{\rho}$ Obs.	$\frac{\rho}{\rho}$ Calc.	Plane of Optic Axis	Cleav- age
p-dibromobenzene	85.9	$a:b:c = 2.6660:1:4.4179$ $\beta = 112^\circ 38'$	2.261—	2.29	(010)	// to (010) (101)
p-bromochlorobenzene	67	$a:b:c = 2.6077:1:4.2422$ $\beta = 113^\circ 0'$	1.91	1.89	(040)	
p-dichlorobenzene	53	$a:b:c = 2.5493:1:4.3920$ $\beta = 112^\circ 30'$	< 1.500	1.47	(040)	

The positions of the halogen atoms.

Para-dibromobenzene.

Monoclinic prismatic	$2 C_6H_4Br_2$ in unit of structure
Lattice dimensions	Types of absences
$a = 15.46 \text{ \AA}$ ($d_{(100)} = 14.29 \text{ \AA}$)	($h k 0$), with h odd
$b = 4.41 \text{ \AA}$	($h 0 3$), with h even
$c = 5.80$	($h 0 6$), with h odd
	($0 0 l$), in odd orders

$\gamma = 112^\circ 38'$ ($112^\circ 45' \pm 30'$ from Weissenberg photographs).

Space group $C_{2h}^5 - P2_1/a$.

The absence or low intensities of reflections from planes of the type ($h 0 3$) with h even and ($h 0 6$) with h odd are to be explained by particular parameter values for the bromine atoms.

The possible atomic positions are:

Symmetry centers

- | | |
|---------------------------------------|---|
| (a) 000; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ | (c) $0\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ |
| (b) $00\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}00$ | (d) $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. |

In general

- | | |
|-----|---|
| (e) | xyz ; $\frac{1}{2}-x, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$ |
| | $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$; $x+\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}-z$. |

All atoms are in the general positions, there are thus three separable parameter values to be determined.

On account of the high absorption coefficient of the crystals for CuK radiation considerable care was necessary in using data from planes other than those parallel to the axis of rotation. Nevertheless a combination of data allows the determination of the parameter values with considerable accuracy.

(1) The intensities of $(h00)$ and the absence of (601) with the presence of other $(h0l)$ planes with h even requires $\pm x = .080$ or $.170 \pm .003$ ($\sin^2 2\pi (6x)$ must be approximately zero). The observation that $(702) > (602)$ and that both are relatively strong requires:

$$\pm x = .170 \pm .003.$$

(2) The intensities of $(h0l)$ require z to be close to $.17$. The absence of $(h03)$ in odd orders when h is even and of $(h06)$ when h is odd ($\sin^2 2\pi (6z)$ must be approximately zero), requires:

$$z = .167 \pm .005.$$

(3) The near equality in the intensities of $(h00)$ and $(h10)$ for $h > 8$ indicates that y is not greatly different from zero. The decline in intensities of $(0k0)$ and the absence of reflections from (420) and (430) requires:

$$y = .03 \pm .02$$

$$x = .170 \pm .003.$$

Values of $F \bar{F}$ for bromine atoms alone are listed in Tables II and III. In inspecting these values the difficulties experienced in evaluating the intensities of the interference maxima should be borne in mind.

Table II.

Weissenberg photographic data from para-dibromobenzene.

Equatorial zone. Space group, b , axis of rotation. Calculated values of $\frac{1}{16} F_{Br}^2$.

	($h00$)	($h04$)	($h02$)	($h03$)	($h04$)	($h05$)	($h06$)
($00l$)			4, .25		3, .23		4, 1.00
($10l$)		$a, .06$	6, .55	3, .23	4, .55	$a, .05$	$a, .00$
($20l$)	3, .29	5, .55	2, .08	$a, .00$	$a, .08$	4, .55	2, .29
($30l$)		4, .23	$a, .00$	8, 1.00	$a, .00$	3, .25	$a, .00$
($40l$)	5, .20	5, .60	$a, .03$	$a, .00$	1- $a, .03$	2, .62	$a, .18$
($50l$)		2, .40	3, .45	4, .36	4, .45	1, .40	$a, .00$
($60l$)	10, 1.00	$a, .00$	4, .25	$a, .00$	1- $a, .25$	$a, .00$	4, 1.00
($70l$)		4, .03	5, .60	3, .14	5, .60		$a, .03$
($80l$)	7, .41	5, .55	4, .10	$a, .00$	$a, .10$		2, .45
($90l$)		3, .20	$a, .03$	4, .96	$a, .03$		2, .25
($100l$)	2, .09	7, .70	$a, .02$	$a, .00$	$a, .02$		
($110l$)		1, .12	3, .37		2, .48		
($120l$)	7, .94	$a, .04$	1, .23	$a, .00$			
($130l$)		$a, .02$	4, .65	$a, .06$			
($140l$)	2, .53	2, .34	$a, .13$	$a, .00$			
($150l$)		1, .20					
($160l$)	1- $a, .04$	4, .70					

Table III.

Weissenberg photographic data from para-dibromobenzene.
Equatorial zone. Two fold axis, c , axis of rotation. CuK Radiation. Calculated
values of $\frac{1}{16} F_{Br}^2$.

	($h00$)	($h10$)	($h20$)	($h30$)	($h\bar{1}0$)	($h\bar{2}0$)	($h\bar{3}0$)
($0k0$)		10, .98	7, .93	4, .85			
($2k0$)	3, .29	5, .50	5, .64	4, .81	4, .40	2, .04	$a, .00$
($4k0$)	5, .20	1, .08	$a, .04$	$a, .01$	7, .36	3, .55	
($6k0$)	10, 1.00	8, .94	6, .81	3, .64	8, 1.00	2, .90	
($8k0$)	7, .41	5, .55	5, .78			5, .23	
($10k0$)	2, .09	2, .22				3, .23	
($12k0$)	7, .94	7, .85				5, .95	
($14k0$)	2, .53	2, .70				2, .32	
($16k0$)	1- $a, .04$						

Para-dichlorobenzene.

Monoclinic prismatic	$2 C_6H_4Cl_2$ in unit of structure
Lattice dimensions	Types of absences
$a = 14.83$ ($d_{100} = 13.70 \text{ \AA}$)	($hk0$) with h odd
$b = 4.40$	($00l$) in odd orders
$c = 5.88$	
$\gamma = 112^\circ 30'$ (112.5° from Weissenberg photographs).	

Para-bromochlorobenzene.

Monoclinic prismatic	$2 C_6H_4BrCl$ in unit of structure
Lattice dimensions	Types of absences
$a = 15.15 \text{ \AA}$ ($d_{100} = 13.95 \text{ \AA}$)	($hk0$) with h odd
$b = 4.43$	($00l$) in odd orders
$c = 5.84$	
$\gamma = 113^\circ 0'$ (113.2° from Weissenberg photographs).	

A straightforward consideration of the data from these compounds leads, as for p-dibromobenzene, to the space group $P2_1/a$. This is extraordinary for para-bromochlorobenzene, in that isomorphism with a monoclinic holohedral point group would require the four halogen atoms in a unit of structure to occupy the same set of general positions, since the intensities of reflections (and the extreme unreasonableness of such structures) indicate that they are not in special positions. Two possible escapes from this conclusion are to be considered: (a) a larger unit of structure, or (b) a lower symmetry. Reflections requiring a larger unit of structure were absent on overexposed layer line photographs made with rotation of crystals about the crystallographic axes. It is impossible to explain the intensities of reflection without structural equivalence of the halogen atoms even if the space group is assumed to be $P\bar{1}$.

Table IV. Weissenberg photographic data from para-bromochlorobenzene.

Equatorial zone. Space group, b , axis of rotation.

	($h00$)	($h01$)	($h02$)	($h03$)	($h04$)	($h05$)
($00l$)			4		2	
($10l$)		2	6	2	4	<i>a</i>
($20l$)	1 —	5	2	1	<i>a</i>	3
($30l$)		3	<i>a</i>	8	0.5	3
($40l$)	7	5	<i>a</i>	0.5	1	<i>a</i>
($50l$)		2	4	3	4	<i>a</i>
($60l$)	10	<i>a</i>	4	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
($70l$)		3	3	3	5	
($80l$)	6	5	0.5	<i>a</i>	<i>a</i>	
($90l$)		4	<i>a</i>	3	<i>a</i>	
($100l$)	2	6	0.5	<i>a</i>	0.5	
($110l$)		0.5	2	2	1	
($120l$)	6	<i>a</i>	1	<i>a</i>		
($130l$)		<i>a</i>	4	1		
($140l$)	1	1	<i>a</i>	<i>a</i>		
($150l$)		<i>a</i>	<i>a</i>			
($160l$)	1	1	<i>a</i>			

Table V.
Weissenberg photographic data from
para-bromochlorobenzene.

Equatorial Zone. Two fold axis, c , axis of rotation.

	($h00$)	($h10$)	($h20$)	($h30$)	($h\bar{1}0$)	($h\bar{2}0$)	($h\bar{3}0$)
($0k0$)		10	6	2			
($2k0$)	1	?	4	3	3	2	a
($4k0$)	7	1	a	a	5	3	
($6k0$)	10	5	5		3	1	
($8k0$)	6	3			4	1	
($10k0$)	2	1			4	2	
($12k0$)	6	7			4		
($14k0$)	1				1		
($16k0$)	0.5						

The relative intensities of the various reflections from planes of p-dibromobenzene and p-bromochlorobenzene, differ but slightly (note tables II—V). The data from the latter compound indicate a relatively greater effect of the carbon atoms and slight changes in the halogen parameters from those of p-dibromobenzene, it being assumed that bromine and chlorine indiscriminately occupy the same positions.

The relative changes in the intensities of the 12th, 14th, and 16th orders from (100) indicate that for para-bromochlorobenzene

$$x_{Br, Cl} = .167 \pm .003.$$

The values of the other two parameters are apparently similar to those of para-dibromobenzene. The more rapid decline in the intensities of the various orders of reflection from (0k0) of p-bromochlorobenzene suggests that,

$$y_{Br, Cl} = .04$$

$$z_{Br, Cl} = .17 \text{ (as for p-dibromobenzene).}$$

Some of the data obtained from p-dichlorobenzene are listed in Tables VI and VII. In general the intensities of the reflections from the more complex planes do not differ greatly from those of the other compounds. There can be but little doubt that the values of the halogen parameters are approximately, to within .02, the same as for p-dibromobenzene. There are a number of intensity differences, however, in comparison with the other compounds, that are to be attributed to the relatively large scattering power of carbon in comparison with chlorine.

In all of these lattices there is a certain packing of the halogen atoms as will perhaps be evident from an inspection of Figure 1. In p-dibromo-

benzene crystals the smallest *Br—Br* distance is about 3.9 Å, a value in agreement with that found in other organic halogen compounds.

Table VI.
Weissenberg photographic data from para-dichlorobenzene.
Equatorial zone. Space group, *b*, axis of rotation. Calculated values of $\frac{1}{4} F_C$
assuming $F_{Cl} = 3 F_C$.

	(<i>h</i> 00)	(<i>h</i> 01)	(<i>h</i> 02)	(<i>h</i> 03)	(<i>h</i> 04)
(00 <i>l</i>)			6, —4.2		
(10 <i>l</i>)		3, —4.0	7, 2.0	<i>a</i> , —0.4	2, —4.4
(20 <i>l</i>)	2, 0.8	9, 2.8	<i>a</i> , 0.3	<i>a</i> , 0.1	<i>a</i> , 0.3
(30 <i>l</i>)		5, —2.2	<i>a</i> , —0.3	6, 4.0	<i>a</i> , 4.0
(40 <i>l</i>)	10, —4.8	7, —4.4	<i>a</i> , 0.0	<i>a</i> , —0.5	<i>a</i> , 0.8
(50 <i>l</i>)		3, 4.3	4, —2.9	<i>a</i> , 0.4	2, 3.0
(60 <i>l</i>)	9, 2.0	<i>a</i> , 0.5	3, —2.4	<i>a</i> , —0.4	
(70 <i>l</i>)		4,	4,	4,	
(80 <i>l</i>)	4,	3,	<i>a</i> ,	<i>a</i> ,	
(90 <i>l</i>)		2,	<i>a</i> ,		
(100 <i>l</i>)	4,	5,	<i>a</i> ,		
(110 <i>l</i>)		<i>a</i> ,			
(120 <i>l</i>)	4,	<i>a</i> ,			
(130 <i>l</i>)		<i>a</i> ,			
(140 <i>l</i>)	<i>a</i> ,				

Table VII.
Weissenberg photographic data from para-dichlorobenzene.
Equatorial zone. Two fold axis, *c*, axis of rotation.
Calculated values of $\frac{1}{4} F_C$ assuming $F_{Cl} = 3 F_C$ for (A) and (B) positions
of carbon atoms.

	(<i>h</i> 00)	(<i>h</i> 10)	(<i>h</i> 20)	(<i>h</i> 30)	(<i>h</i> 10)	(<i>h</i> 20)	(<i>h</i> 30)
	<i>A</i> <i>B</i>						
(0 <i>k</i> 0)		40	40		5		
		6.0; 1.8	5.6; 4.7				
(2 <i>k</i> 0)	2	?	4	6	4	6	<i>a</i>
	0.8; 1.0	—0.2; —4.6	—0.3; —2.4		4.5; —0.4	2.3; —0.3	
(4 <i>k</i> 0)	10	4	2		8	6	<i>a</i>
	—4.8; —4.3	—4.4; —4.2	—0.4; 4.4		—2.2; —4.5	—2.6; —4.9	
(6 <i>k</i> 0)	9	6	4		3	4	
	2.0; 2.2	2.0; 1.3	2.0; 5.8		1.7; 2.7	1.2; 4.5	
(8 <i>k</i> 0)	4				4	<i>a</i>	
(10 <i>k</i> 0)	1				4	4	
(12 <i>k</i> 0)	4				2		
(14 <i>k</i> 0)	<i>a</i>						

The Positions of the Molecules.

If the symmetry of the various crystals is that of the space group $P\ 2_1/a$ each molecule is required to have at least a center of symmetry. Some of the molecular positions compatible with the positions of the halogen atoms as determined above are indicated in Figures 1 and 2.

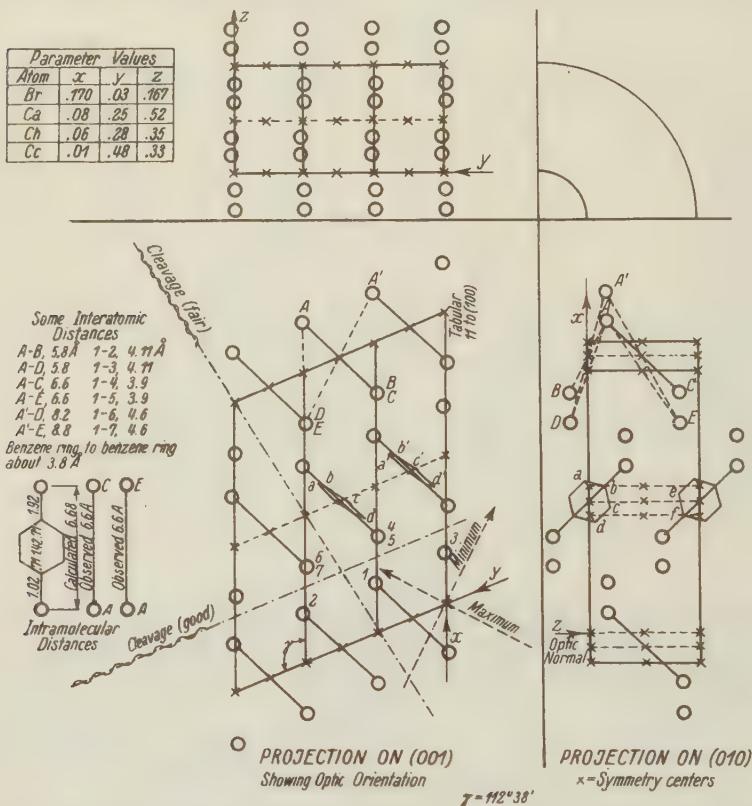


Figure 1. Projection of the structure of para-dibromobenzene on the pinacoids, showing positions of the bromine atoms and the probable molecular orientation.

In the case of p-dibromobenzene only two of the possible positions, specifically AC and AD, lead to observed intramolecular Br—Br distances in agreement with the value calculated from known interatomic distances in such compounds, namely ca. 6.7 Å.

A qualitative consideration of the interaction of an electric vector with a configuration of atoms similar to that of the aromatic residue will perhaps make clear the application of the optical data to the present

structural problem. In molecular compounds the minimum intramolecular atomic separations are far smaller than the intermolecular ones. For this reason in the first approximation the polarization of a molecule is independent of its surroundings. The polarization of a molecular structure formed by the translation repetition of a plane regular hexagonal group

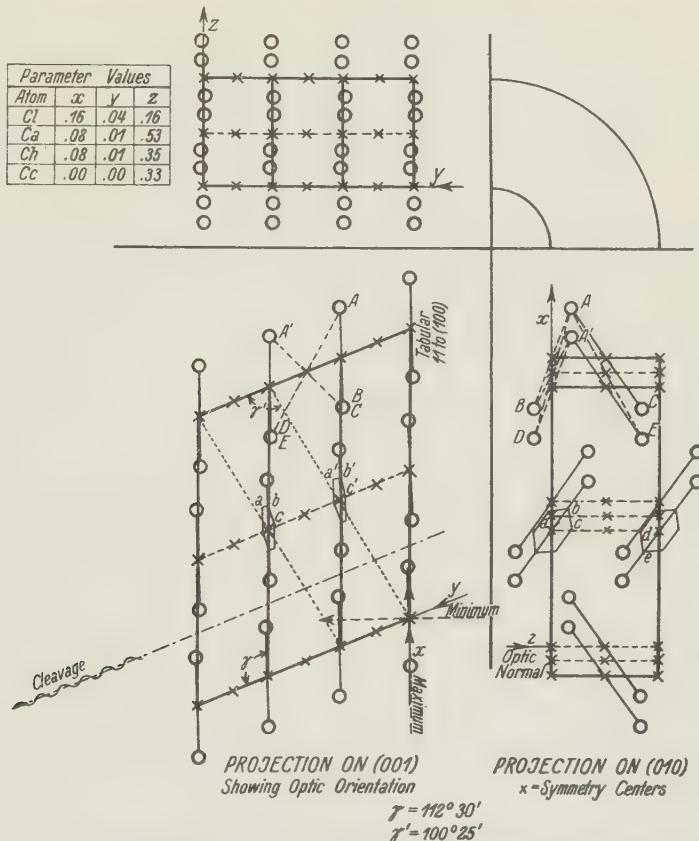


Figure 2. A representation of the structure of para-dichlorobenzene showing positions of the chlorine atoms and probable positions of the carbon atoms.

of six atoms would be a pronounced minimum with the electric vector normal to the group. The maximum and medium polarizations would be with the electric vector in the plane of the group. On the basis of such a simple picture these two polarizations should be equal.

For either of the two possible orientations of the molecules in the para-aryl halides considerations of the closest approach of carbon atoms

of different molecules indicate that the planes of the benzene rings are approximately parallel to the twofold axis which is the optic normal. The normals to the planes of the benzene rings would in these cases be parallel and would determine the direction of minimum polarization in the solids. The optic orientation is fixed by this direction and the optic normal. The directions of maximum and medium polarizations are both at considerable angles to the greatest diagonals of the benzene rings. Thus the optic signs should be negative as they are observed to be.

The crystallographic axial ratios and angles of p-dichloro-, p-dibromo- and p-bromochlorobenzenes differ but slightly. This similarity in crystallographic constants and chemical formulae would usually be considered as a sufficient explanation for the complete series of solid solutions that the various compounds form¹⁾. Para-dibromo- and -dichlorobenzene, however, differ markedly in their optic orientations; the former having that shown in Figure 1, the latter that of Figure 2. It is thus probable that the molecular orientations in the two compounds differ as shown in the figures.

The approximate values of the carbon parameters giving the postulated structures for the two compounds are:

	p-dichlorobenzene (A)			p-dibromobenzene (B)		
	<i>Ca</i>	<i>Cb</i>	<i>Cc</i>	<i>Ca</i>	<i>Cb</i>	<i>Cc</i>
<i>x</i>	.08	.08	.00	.08	.06	.04
<i>y</i>	.01	.04	.00	.25	.28	.48
<i>z</i>	.53	.35	.33	.52	.35	.33

Structure factors were calculated on the basis of positions (A) and (B) above for some of the simple planes of p-dichlorobenzene. In these calculations it was sufficient to assume that $F_{Cl} = 3 F_C$ and that the chlorine parameters were

$$x = .16 \quad y = .04 \quad z = .16.$$

The parallelism between observed intensities and calculated F values is shown in Tables VI and VII. There is but little doubt that the parameters are approximately those listed under (A). The variations in the intensities of reflections from the simpler planes of p-dibromo and p-dichlorobenzenes are satisfactorily explained by the differences in structures and by the enhanced effect of the carbon atoms in the latter compound.

1) Bruni and Corni, Atti Accad. Lincei 8, II, 184. 1899; 9, II, 326. 1900.

The intramolecular separation of the chlorine atoms is 6.2 Å for the above parameter values. This is somewhat smaller than 6.46 Å, the calculated value. It would be unjustifiable to attempt a closer restriction of the parameters on the basis of estimated intensities of reflections.

Solid Solutions and Plasticity.

The lattices of p-bromochlorobenzene and of an equimolal solid solution of p-dibromo and p-dichlorobenzene are closely similar as far as the positions of the halogen atoms are concerned. Their powder diffraction photographs differ but slightly and their melting points as given in the literature are approximately the same.

Crystals of both p-dichloro- and -dibromobenzene are extremely plastic at room temperature, as might be expected from their structures. Para-bromochlorobenzene crystals while still somewhat plastic are markedly less so than are the symmetrical compounds. This also is strikingly true for solid solutions of the various substances. In the case of p-bromochlorobenzene it is possible that the randomness of the halogen positions is to be accounted for by a 180° rotation of the molecule. The loss of plasticity in it and the solid solutions, however, would seem to indicate that the molecules occupy, in a partially random manner, both sets of probable positions. An inspection of the figures will perhaps show that this cannot be entirely random unless the observed density is considerably less than the calculated one. It is probable that the molecular positions while statistically variate in a large crystal have nevertheless certain regularities within the perfect crystals of which it is built (compare analcite).

Stability of Lattices with Variate Equivalent Points.

In lithium ferrite Posnjak and Barth found that the intensities of reflections were satisfactorily accounted for by a structure in which 2 Li^+ and 2 Fe^{+3} occupied in an apparently random manner the same set of equivalent positions. In this and in the analogous case of the spinels, however, it is probable that there must be certain regularities in order for microscopic neutrality approximately to obtain. Thus in lithium ferrite it is possible that each oxygen atom is surrounded most closely by 3 Li^+ and 3 Fe^{+3} ; the apparent randomness resulting from the method of accomplishing this. A larger unit of structure in which the various atoms occupy positions required by a particular space group might be the stable one.

A most interesting parallel to the case of para-bromochlorobenzene is afforded by carbon monoxide. Clayton and Giauque¹) have shown that the entropy of this compound at 298.1° as determined from spectroscopic data is about 1.1. E.U. greater than the experimental value corrected to the ideal state. They suggest that the discrepancy arises from a lack of discrimination in the lattice between the carbon and oxygen ends of the molecule. Carbon monoxide is probably rotating in the solid state above the gradual transition at ca. 61.5° K. As the temperature is lowered the molecules apparently stop, with something like equal probability, in one of two positions. Attainment of the equilibrium positions in the lattice is apparently very slow.

Summary.

An examination of the crystal structure of p-bromochlorobenzene indicates that the halogen atoms occupy the same set of equivalent positions, the general positions of space group $P\ 2_1\ a-C_{2h}^5$. Para-dibromo- and para-dichlorobenzenes while being apparently isomorphous, nevertheless differ, as shown in Figures 1 and 2, in their crystal structures.

Bureau of Chemistry and Soils, Washington, D. C.

Received August 6th, 1932.

1) J. Am. chem. Soc. **54**, 2610. 1932.

Zwillingsbau magmatischer Quarze mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur.

Von

O. Mügge¹⁾ in Göttingen.

(Mit 8 Textfiguren.)

Osanns angebliche Durchkreuzungszwillinge nach (1010) aus Liparitbimstein der Sierra del Cabo de Gata. S. 98. — Schweizergrenzen und Größenverhältnis von (1011) und (0111) auf den hexagonalen (1011)-Flächen rückverwandelter Kristalle von ?-Vlotho. S. 99. — Ebenso bei Quarzen aus den Comenditen von S. Pietro, Sard. S. 101. — Brasilianer- und Schweizergrenzen an Quarzeinsprenglingen des Quarzporphyrs vom Auerberg i. Harz. S. 102. — Ebenso an Einsprenglingen des Quarzporphyrs von Veldenz b. Trier. S. 104. — Ebenso an Einsprenglingen des Dazit von Vöröspatak. S. 105. — Ebenso an Einsprenglingen des Quarzkeratophyrs von Oberhundem-Röspe. S. 107. — Zusammenfassung. S. 108.

Die Quarze der Quarzporphyre, Liparite, der Granitporphyre usw., und vielleicht auch der Granite, Quarzdiorite usw. (welche nicht wie die der erstgenannten schon zu den früheren kristallinen Ausscheidungen zu gehören scheinen) sind nach allgemeiner Ansicht wohl ziemlich sicher oberhalb 573° entstanden, wenn auch angesichts der niederen Temperatur der (wasserfreien!) Eutektika in Systemen von SiO_2 und Alkalasilikaten die Möglichkeit der Ausscheidung von Quarz als trigonaler nicht ganz von der Hand zu weisen ist (zumal Druck die Umwandlungstemperatur $\alpha-\beta$ etwas erhöht).

Eine Handhabe zur sicheren Entscheidung nach den hier benutzten Merkmalen fehlt einstweilen, denn Trapezoeder und trigonale Pyramiden sind an diesen Quarzen bisher nicht beobachtet²⁾, die Prüfung der Oberflächenzeichnung kommt nicht in Frage und von enantiomorphen Anwachsschichten ist bisher nichts bekannt, sondern nur, daß die Verwachsung

1) Während der Drucklegung dieser Arbeit ist am 9. Juni 1932 der hochverdiente Mineraloge Herr Geheimrat Prof. Dr. O. Mügge im Alter von 75 Jahren gestorben. Herr Dr. F. Laves hat in verdankenswerter Weise die Korrektur der Arbeit besorgt.

Die Redaktion.

2) Auch müßte bei den hier wesentlich veränderten Umständen erst noch festgestellt werden, ob ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten solcher Flächen und der Drehung und der Symmetrie existiert und welcher Art.

von Rechts- mit Linksquarz hier anscheinend selten ist, was nun aber noch an größerem Material zu prüfen war. Hier soll zunächst nun auf eine Beobachtung noch näher eingegangen werden, die magmatische Quarze betrifft.

Osann¹⁾) berichtet über Quarzeinsprenglinge im Liperitbimstein aus der Sierra del Cabo de Gata folgendes: sie haben ganz den Habitus wie in den gewöhnlichen Quarzporphyren, einzelne Polkanten der scheinbaren hexagonalen Pyramide zeigen aber eine feine Einkerbung (ähnlich wie bei manchem Diamantoktaeder), was Osann zu der Vermutung führte, daß sie Durchkreuzungszwillinge nach (1010) seien. Ätzung dreier Kristalle mit Flußsäure ergab ihm in der Tat, daß alle drei auf einzelnen ihrer Flächen Ätzfiguren verschiedener Art zeigten, wie sie für (1011) u. (0111) charakteristisch sind. Da damals die Umwandlung $\alpha-\beta$ noch kaum bekannt geworden war (Le Chatelier 1889), noch gar nicht der Zerfall bei der Rückumwandlung in Schweizer Zwillinge, galt der Schluß Osanns von den eingekerbten Kanten und Ätzfiguren auf Zwillingsbildung als berechtigt.

Heute müßte man aber aus Osanns Angaben folgern, daß diese Quarze, weil als Zwillinge nach (1010) gewachsen, (wie die Einkerbungen zeigen sollten) unterhalb 573° gewachsen wären, obwohl sie zweifellos (auch z. B. nach ihren Glaseinschlüssen) magmatischer Entstehung sind. Eine solche niedrige Temperatur schien angesichts des Umstandes, daß hier jedenfalls eine stark gewässerte Schmelze (Bimstein!) vorgelegen hatte, keineswegs unmöglich, es war daher von Interesse, diese Quarze erneut einer Untersuchung zu unterwerfen, zu der Hr. Schneiderhöhn das Osannsche Material aus der Freiburger Sammlung zur Verfügung stellte.

Von den etwa 25 aus dem Gestein isolierten Quarzen von 0,5—2 mm Größe zeigten einige allerdings Andeutungen der erwähnten Einkerbung, aber nicht so deutlich, daß man daraus mit Sicherheit auf gewachsene Zwillinge hätte schließen müssen. Häufiger sind Vertiefungen der Flächenmitten, die vielleicht ebenso wie Zurundungen der Kanten auf eine leichte Anschmelzung bei etwas skelettartigem Bau hinweisen. Wären die Kristalle als trigonale Zwillinge gewachsen (und nicht etwa erst später nach Abkühlung unter 573° entstanden), so sollte man erwarten, daß die durch Ätzung sichtbar gemachten Zwillingsgrenzen der Rinnenlinie in den eingekerbten Kanten folgten, so daß jede Fläche der scheinbaren hexagonalen

1) Osann, N. Jb. Min. 1891, I, 107. (Diese Mitteilung ist von mir bei der Neubearbeitung der Mikroskopischen Physiographie usw. von Rosenbusch I, 2. 1927 leider übersehen.)

Doppelpyramide, also im wesentlichen nur einem der beiden Rhomboeder (vermutlich dem positiven) angehörte. Das stimmt aber nicht gut mit Osanns Angabe vom Vorhandensein der beiderlei Ätzfiguren auf derselben Fläche.

Die Ätzung von 8 Kristallen ergab auch, daß zwar sämtliche Kristalle verzwillingt waren, daß aber die Zwillingsgrenze (soweit dies bei der Kleinheit und Zurundung der Flächen zu erkennen war) ganz unregelmäßig quer über die Flächen verlief, keine deutliche Beziehung zu den Kanten bestand.

Es scheint mir also gewagt, die Kristalle als Durchkreuzungszwillinge aufzufassen und daraus auf eine Temperatur $< 573^\circ$ zu schließen (vgl. auch S. 104).

Da es sich bei den Quarzen magmatischer Entstehung wahrscheinlich fast immer um in trigonale umgewandelte hexagonale Quarze handelt, sind Erscheinungen bemerkenswert, die an den früher erwähnten Kristallen unbekannten Fundortes (» ?Vlotho«) gemacht wurden. (Diese Z. 82, 453, 1932.)

Es fiel sofort auf, daß unter den 107 an ihnen beobachteten Flächen $(1\bar{1}2\bar{1})$ nicht weniger als 68 von den Grenzen der bei der Rückumwandlung entstandenen Schweizer Zwillinge überquert wurden¹⁾. Eine nähere Untersuchung ergab, daß die Grenze hier vielfach nahe den Umrißlinien von $(1\bar{1}2\bar{1})$ so verlief, daß in ihrer Mitte inselartig ein Zwillingsstück lag (Fig. 1). Ferner wurden unter den 37 umgewandelten Kristallen nicht weniger als 9 beobachtet, an denen die 6 (oberen) Flächen der scheinbaren hexagonalen Pyramiden ganz einheitlich, ohne Zwillingsgrenze, erschienen, und zwar alle 6 mit den für das positive Rhomboeder charakteristischen Ätzfiguren. An vielen an-



Fig. 1. ?Vlotho. Verlauf der Schweizer-grenze auf $(1\bar{1}2\bar{1})$ eines (künstlich umge-wandelten, ursprünglich einfachen) Kri-stalls längs den Kanten zu $(01\bar{1}0)$ (unt. rechts) und zu $(10\bar{1}0)$ (unt. links, mit Streifung) von der Polkante aus (oben), mit Zwillingsinsel in der Mitte. Vergr. 18mal.

1) Es waren das gerade die größeren Flächen $(1\bar{1}2\bar{1})$; an den kleineren war es vielfach nicht mehr sicher zu erkennen wegen der Abrundung durch die zweimalige Ätzung.

deren Kristallen waren die dem negativen Rhomboeder zugehörigen Flächenteile nur als schmale, der Polkante der Pyramiden in geringem Abstande parallel verlaufende Streifen vorhanden. Es ist erklärlich, daß ein derartiger Verlauf der Zwillingsgrenze dazu führen mußte, daß viele Flächen (1121) von ihnen getroffen und überquert wurden.

Die Ätzung von Querschnitten nach (0001) an 2 der 9 erwähnten Kristalle zeigte, daß hier die Schweizergrenzen keineswegs etwa nach (1010) verliefen, sondern durchaus unregelmäßig, auch waren die den Flächen (1011) benachbarten Teile von (1010) keineswegs noch einheitlich, sondern schon von Schweizergrenzen überquert. Es handelt sich also nicht um einen regelmäßigen Bau der künstlichen Schweizer Zwillinge, etwa so, wie man ihn an regelmäßigen »Durchkreuzungszwillingen« erwarten könnte (Grenzflächen nach (1010)), sondern um einen von den Flächen der oberhalb 573° entstandenen hexagonalen Pyramide (nicht auch der Säule) ausgegangenen Einfluß.

Es wurde nun an den 27 Kristallen, die auch Flächenteile des negativen Rhomboeders zeigten, für jede Fläche (1011) der hexagonalen Modifikation das Größenverhältnis zwischen dem zum positiven und dem zum negativen Rhomboeder gehörigen Anteil geschätzt (Größe des Anteils des negativen Rhomboeders in Prozenten der ganzen Fläche) und für die 28 Kristalle folgende Werte gefunden:

12,8	20,0	19,0	22,0
24,0	14,0	5,0	18,3
2,2	5,5	4,1	26,7
2,0	14,0	41,0	8,3
28,0	35,0	8,3	18,6
13,0	9,2	15,5	23,2
1,0	12,0	5,0	26,7
			22,0

Im Mittel sind darnach von jeder der 150 Pyramidenflächen (1011) nur 16% negatives Rhomboeder geworden, dagegen 84% positives; rechnet man dazu die 9 Kristalle, die gar nichts vom negativen Rhomboeder aufwiesen, so erhält man für die 37 Kristalle von ? Vlotho nur 12% negatives Rhomboeder.

Es wurde nun auch an den früher erwähnten 17 Kristallen vom Buhn bei Uffeln das Verhältnis geschätzt und zu etwa 20% negatives Rhomboeder ermittelt.

Dieser Befund weist vielleicht darauf hin, daß der sich umwandelnde hexagonale Quarz eine größere Neigung hat, positive Rhomboeder (1011)

zu bilden als negative ($01\bar{1}1$), wie dies ja auch beim gewöhnlichen Wachstum, d. h. dem Übergang aus dem gelösten Zustand in den trigonalen der Fall ist, und daß dabei die von der Oberfläche der hexagonalen Pyramide ($10\bar{1}1$) ausgehende Anregung eine gewisse Rolle spielt¹⁾.

Ob nun auch bei der Umwandlung der hexagonalen Quarzpyramiden der magmatischen Gesteine eine solche Bevorzugung der positiven Rhomboederfläche ($10\bar{1}1$) stattfindet, ist deshalb meist nicht festzustellen, weil die Pyramidenflächen hier infolge Skelettbildung, Abschmelzung, Einschlüssen usw. so uneben sind, daß sich die Grenzen der positiven und negativen Felder auf ihnen meist nur schlecht erkennen und auf ihre Ausdehnung schätzen lassen. Ein halbwegs brauchbares Material wurde nur in den von Johnsen²⁾ beschriebenen Quarzeinsprenglingen des Comendit vom Canale del Baccio auf S. Pietro (Sardinien) gefunden. Aus gewissen oberflächlich zersetzen Gesteinen dieses Vorkommens kann man 1—2 mm große Einsprenglinge herauspräparieren; sie sind, wie schon Johnsen auffiel, fast wasserhell und, von öfter vorkommenden Einsenkungen ihrer Flächenmitten abgesehen, fast eben und namentlich sehr glatt, sind allerdings meist nur in Bruchstücken zu isolieren. An 23 von ihnen, die ausnahmslos nach ($10\bar{1}0$) verzwillingt waren, wurden für 140 Flächen der früheren hexagonalen Pyramide der Prozentsatz der jetzt negativen Rhomboederflächen wie oben geschätzt und im Mittel zu 29% gefunden.

Auch hier scheint also eine Bevorzugung der positiven Rhomboederfläche stattzufinden, und auch hier wurde öfter der Verlauf der Grenze nahe den Polkanten der Pyramiden beobachtet, indessen kann das Ergebnis angesichts der Kleinheit der Flächen und ihrer geringeren Zahl nicht dieselbe Sicherheit wie an den Kristallen von ?Vlotho beanspruchen, zumal auch die Abwesenheit von Brasilianergrenzen nicht sicher war³⁾.

Bei den früheren Untersuchungen an Quarzen eruptiver Gesteine⁴⁾ wurden allerdings unter 888 einheitlich auslöschenden Kristallen nur 12

1) Wenn in den eingangs besprochenen Quarzen aus dem Liparitpechstein vom Cabo de Gata die bei der Rückumwandlung entstehenden Zwillingsgrenzen auf ($10\bar{1}1$) nahe den Polkanten dieser (hexagonalen!) Form verliefen, konnten bei späterer für die ($01\bar{1}1$)-Teile etwas stärkerer Anäzung (gegenüber denen von ($10\bar{1}1$)) »Rinnen« entstehen, die einer Einkerbung der Polkanten ähnlich waren.

2) Johnsen, Anh. zu Ber. Berl. Ak. 1912, 18.

3) In vielen Fällen konnte allerdings das für die Schweizer-, nicht für Brasilianergrenzen charakteristische Zusammenstoßen von 4 Grenzen in einem Punkte einer Polkante der hexagonalen Pyramide beobachtet werden.

4) O. Mügge, N. Jb. Min. 1892, I, 1 und ders. 10, 771. 1896.

mit mehr als zweierlei Ätzfeldern gefunden, neue Untersuchungen zeigen aber, daß Verwachsungen von Rechts- mit Linksquarzen bei ihnen doch häufiger sind.

Aus dem Quarzporphyr vom Auerberg b. Stolberg a. H. herausgewitterte Quarze von etwa 5—10 mm Größe bilden regelmäßige hexagonale Pyramiden ohne jede Andeutung trigonaler Symmetrie, mit meist nur schmalen Abstumpfungen durch (1010). Sie sind trübe, höchstens durchscheinend, und umschließen öfter etwas Feldspat, Erz, Glimmer, auffallend viele feine in konzentrischen Sechsecken angeordnete Nadelchen, anscheinend Apatit, und Körnchen und Stengelchen von Turmalin. Einbuchtungen von Grundmasse fehlen fast, die Flächen sind fast eben, wenn auch nicht glänzend.

Von 26 Kristallen wurden Schritte von etwa 0,5 mm Dicke nach (0001) optisch und mittels Ätzung untersucht. 25 hatten komplizierte Schweizergrenzen, nur einer war davon frei (ich möchte daraus aber nicht schließen, daß er trigonal gewachsen war, denn es handelt sich ja nur um 1 Schnitt des Kristalls!). Von den 25 anderen ließen nicht weniger als 10 nach optischer Untersuchung enantiomorphe Teile erkennen und da bei weiteren 4 das Vorhandensein solcher nicht mit Sicherheit erkannt werden konnte, da sie sich anscheinend überlagerten, wurden sie und andere 6 von enantiomorphen Teilen anscheinend freie auf 0,1 mm dünner geschliffen und von neuem optisch untersucht (auch im konvergenten Licht). Es ergab sich, daß von 10 noch 4 Brasilianer Zwillinge waren, im ganzen also unter den 25 Schritten 14 Brasilianer Zwillinge. Das ist für die 26 untersuchten Kristalle natürlich auch nur eine Mindestzahl, sie würde sich vermutlich noch erhöht haben, wenn es möglich gewesen wäre, von jedem Kristall mehrere Schritte zu untersuchen.

Die Brasilianergrenzen zeichnen sich auch hier gegenüber den Schweizergrenzen durch ihre Geradlinigkeit aus. Das ist deshalb bemerkenswert, weil die enantiomorphen Teile hier i. A. nicht schichtweise wie in Drusenquarzen abwechseln; sie erscheinen in Schnitten nach (0001) vielmehr als gleichseitige Dreiecke, die Seiten parallel den Randkanten der Pyramide (1011), die fast stets mit keilförmigem Umriß vom Rande aus sich mehr oder weniger weit in das Innere des Schrittes erstrecken, bis vier im selben Schritt, selten begleitet von schmalen Streifen parallel dem Umriß (Bild 2). Daß Anwachsschichten von Rechts- und Links-Quarz hier weniger oft abwechseln, hängt wohl mit dem Wachstum im Magma zusammen; letzteres ist offenbar äußeren Einflüssen gegenüber nicht so empfindlich wie die verdünnten Lösungen, welche die Quarze in den Drusenräumen ernähren.

Bei der optischen Untersuchung treten die Umrisse der enantiomorphen Teile selten scharf hervor; die Grenzflächen scheinen sich in den (relativ dicken) Platten zu überlagern, was also auf Grenzflächen parallel ($h0\bar{h}l$) schließen lässt. Bei der Beobachtung der geätzten Platten

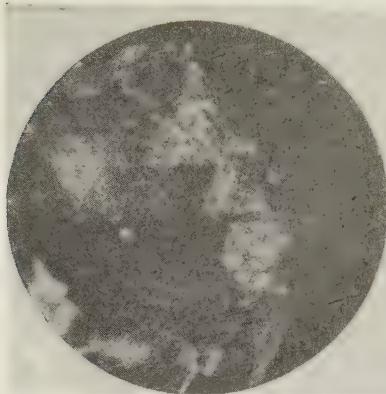


Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 2. Auerberg b. Stolberg i. Harz. $\parallel (0001)$. $1\frac{1}{2}$ St. geätzt mit halbverdünnter HF. Reflektiertes Licht. Geraadlinige Brasilianergrenze parallel den Kanten zu $(10\bar{1}1)$. (Schweizergrenzen nicht gut sichtbar.)

Fig. 3. Auerberg. $\parallel (0001)$. $1\frac{1}{2}$ St. geätzt mit halbverdünnter HF. Reflektiertes Licht. Geraadlinige Brasilianergrenze rechts der Mitte und krumme komplizierte Schweizergrenzen (z. B. links oben). Vergr. 20mal.

im reflektierten Schimmer der Ätzflächen macht sich aber die Geraadlinigkeit der Grenzen gegenüber den schweizerischen alsbald bemerklich und es fällt auf, daß beide unabhängig voneinander verlaufen, wie es zu erwarten, wenn die schweizerischen erst durch Umwandlung entstanden. Fig. 3 zeigt solche Grenzen. Die Quarze sind also nach allen Anzeichen als hexagonale kristallisiert, was nicht verwunderlich ist, da ja ihre Bildungstemperatur noch über der Erstarrungstemperatur der Grundmasse liegen muß.

In Schnitten nach $(10\bar{1}1)$ wurden ferner 6 Kristalle untersucht. Alle zeigten komplizierte Schweizergrenzen, 2 auch enantiomorphe Teile.

In Schliffen nach $(10\bar{1}0)$ zeigen gleichdrehende Teile in Schweizerstellung die trapezförmigen Umrisse der Ätzgrübchen in der Stellung a u. b der Fig. 4, die dazu enantiomorphen in der Stellung c u. d ; die Schweizerstellung

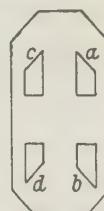


Fig. 4.

ist also durch die Parallelität ihrer schräg zur optischen Achse gelegenen Umrißlinie gekennzeichnet. Die schräge Umrißlinie der Brasilianerstellung kreuzt sich mit der schweizerischen unter rd. 94° , das erleichtert das Auffinden auch kleiner enantiomorpher Teile.

Von 7 Schlitften nach (1010) enthielten nur 3 enantiomorphe Teile; sie erschienen in ziemlich schmalen Streifen senkrecht zur optischen Achse; nur in einem Falle war ein solcher Streifen auch auf der Gegenfläche zu verfolgen, so daß seine Einlagerungsfläche als annähernd parallel (1011) festzustellen war. Alle 7 Schlitften zerfielen in unregelmäßig begrenzte Schweizerfelder. — Im ganzen sind am Auerberg in 38 Schnitten 19 mit enantiomorphen Teilen beobachtet.

Veldenz bei Trier. Das Meßtischblatt Morbach der geolog. Karte von Preußen usw. verzeichnet bei Hofbach unweit Veldenz (rd. 20 km Luftlinie n.-ö. Trier) einen paläovulkanischen Quarzporphyr, der Hundsrück-Schiefer durchbricht. Da das Gestein, das Einsprenglinge von beiderlei Feldspat, Quarz und angewittertem Biotit in felsitischer fluidaler Grundmasse enthält, zum Zerfall neigt, ist anzunehmen, daß aus ihm ziemlich scharf begrenzte, wenn auch trübe und vielfach zerbrochene Quarze stammen, die aus der Blumenbachschen Sammlung auf uns gekommen sind. Sie ähneln sehr denen vom Auerberg, auch in der Anordnung der apatithähnlichen Einschlüsse, sind aber noch trüber; Turmalin wurde nicht beobachtet.

14 Kristalle wurden in Schlitften nach (0001) optisch und durch Ätzung untersucht. 13 Platten waren Schweizer Zwillinge, deren Grenzen aber weniger kompliziert als in den Kristallen vom Auerberg verliefen; eine Platte war sogar einfach bis auf einen mikroskopisch kleinen Teil, die 14. sogar völlig einfach (woraus aber so wenig wie S. 99 auf Entstehung als trigonaler Quarz zu schließen sein dürfte). Von den 13 schweizerisch verzwilligten Platten waren 2 nur rechte, 5 nur linke, in 5 weiteren waren rechte neben linken Teilen festzustellen, in 2 weiteren war das nicht zweifelhaft.

Die optisch als enantiomorph erkannten Teile machten sich auch hier im Schimmerreflex der Ätzfiguren durch ihre geradlinigen Grenzen parallel den Kanten zu (1011) bemerklich, meist bilden sie wie am Auerberg dreieckige Felder, öfter aber als dort auch breitere und schmälere ($< 0,1$ mm) Streifen. Im ganzen sind aber auch sie, von den Schweizergrenzen abgesehen, erheblich einfacher gebaut als die in Drusen aufgewachsenen Kristalle. Wie Formen und Tracht spricht auch hier die Unabhängigkeit der Schweizer- und Brasilianergrenzen für ihre Bildung als hexagonaler Quarz.

Aus den Daziten am Kirnigberg bei Vöröspatak sind bis 2 cm große blaugraue Quarzdoppelpyramiden bekannt¹⁾, von denen einige in Schnitten nach (0001) und (1010) untersucht werden konnten²⁾. Sie sind stark kantengerundet, aber nicht oder nicht allein durch Abrollung, sondern durch Abschmelzung, denn die gerundeten Umrisse wiederholen sich in den Schnitten bis zu 20- und mehrmal, angedeutet durch die Anordnung meist sehr kleiner Einschlüsse. Zwischen den Abrundungen liegen auch merklich ebene Flächenteile; letztere erscheinen aber nicht wie an die krumme Oberfläche angeschliffene Facetten, so daß keine Veranlassung vorliegt, wie beim Olivin des Pallaseisens »gehemmtes« Wachstum³⁾ anzunehmen. Dann muß man aber zugeben, daß bei diesen Quarzen das Wachstum sehr oft und z. T. in sehr kurzen Intervallen durch Abschmelzung unterbrochen ist, denn keine dieser Anwachszonen ist ebenflächig und ihre krummen Teile liegen z. T. sehr regelmäßig konzentrisch ineinander, auch wenn sie nur 0,04 mm voneinander entfernt sind (Fig. 5).

Die Art der Einschlüsse, welche die Anwachszenen kenntlich machen, geben auch Andeutungen über die Ursache dieses unterbrochenen Wachstums: sie bestehen z. T. aus Glas oder Flüssigkeit, vielfach mit Libelle, z. T. sind sie wohl nur noch von Gas erfüllt. Beweglichkeit der Libelle wurde nicht beobachtet, wohl aber braune Häutchen an der Wand der meist sehr bizarre gestalteten Hohlräume, als wenn aus ihnen eine Flüssigkeit unter Hinterlassung eines Rückstandes verdunstet wäre. Auch findet man öfter, daß in Schliffen nach (0001) von den Libellen sechs sehr zierliche und geradlinige Sprünge parallel den Kanten zu ($h0\bar{h}l$) ausstrahlen, was wohl anzeigt, daß hier eine Substanz mit hohem Dampfdruck



Fig. 5. Vöröspatak. || (0001). Durchfallendes Licht. Ebene Anwachsschichten nach (1011) (nicht enantiomorpher Substanz!) in runde übergehend. Vergr. 20mal.

1) V. v. Zepharovich, Min. Lexikon I, 371 und Doepler, Tschermak Mitt. 2, 11. 1880.

2) Herrn B. Mauritz in Budapest bin ich für Aufspürung und Überlassung geeigneten Materials zu besonderem Danke verpflichtet.

3) O. Mügge, Z. Krist. 62, 416. 1926.

die Wandung gesprengt hat. Der Durchmesser dieser Sterne beträgt bis 0,05 mm. Man kommt also zu der Vorstellung, daß die Periodizität des Wachstums des Quarzes bedingt war durch periodischen Wechsel des Dampfdrucks im Magma, veranlaßt etwa durch vulkanische Explosionen nach Art der strombolianischen; nach jeder Explosion kam es zur Ausscheidung feinster Bläschen, die an der Oberfläche des wachsenden Quarzes hafteten¹⁾.

In allen Quarzen von Vöröspatak zeigte sich ein Zerfall in sehr zahlreiche und unregelmäßig begrenzte Schweizerfelder, deren Grenzen auch die Anwachszenen ganz unbekümmert durchsetzen. Fig. 7 zeigt diesen Zerfall für eine Platte nach (0001), die $1\frac{1}{2}$ Stunde in konzentrierter Flußsäure geätzt war.

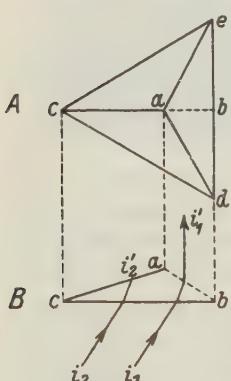


Fig. 6.

A. Grundriss || (0001) eines Ätz Hügels a c d e.

B. Querschnitt a b c desselben Ätz Hügels nach einer Fläche (1010), d. i. Einfalls ebene des Parallelstrahlenbündels i_1, i_2 .

figuren an diesen nicht zu erkennen, wohl aber an der Drehung und da ist festzustellen, daß eine Beeinflussung der beiderlei Grenzen fehlt (Fig. 8). Die Brasilianergrenze verlief in den (wenigen) beobachteten Fällen in sehr einfachen Linien, z. T. regelmäßige Sechsecke mit zugurundeten Ecken bildend, parallel den Kanten zu ($h0\bar{h}l$) und stellen-

Bei dieser Ätzung entstehen auf (0001) Ätz Hügel, die von ziemlich steilen und ebenen Flächen ($h \cdot h \cdot 2\bar{h} \cdot l$) begrenzt werden. Bei schräger Beleuchtung der in Canada balsam gebetteten Unterfläche der Platte mit einem Parallelstrahlenbündel wird das Licht gebrochen und gelangt für die Ätz Hügel der einen Schweizerstellung dann mit maximaler Intensität in das Mikroskop, wenn eine der Flächen ($h \cdot h \cdot \bar{2}h \cdot l$) zur Einfalls Ebene senkrecht liegt, während in derselben Lage von den Ätz Hügeln der andern Schweizerstellung nur ein Minimum durchgelassen wird (fast alles aus der Einfalls Ebene hinausgelenkt wird) (Fig. 6). Beim Drehen der Platte auf dem Mikroskopisch erscheinen daher die Schweizerfelder (nach Ausschaltung des Polarisators und aller Beleuchtungslinsen) jedesmal nach 60° abwechselnd hell und dunkel, die Grenzen beider möglichst scharf; nach 30° verschwinden die Grenzen.

Auch in diesen Quarzen wurden (neben Einschlüssen rundlicher Körner in unregelmäßiger Stellung) auch Brasilianische Verwachsungen beobachtet. Sie sind bei der obigen Form der Ätz-

1) Vgl. die eben erschienene Untersuchung von Goranson, Am. J. Sci. 22, 481. 1932; von Interesse ist auch die Angabe dort (S. 499), daß ein Magma von granitischer Zusammensetzung bei Sättigung (nur) mit Wasser bei 1000 bar Druck bei 720° vollständig geschmolzen war, d. i. nicht sehr viel oberhalb der Umwandlungstemperatur $\alpha-\beta$ Quarz!

weise die Anwachsschichten überquerend. Ein Abwechseln enantiomorpher Schichten wurde nicht beobachtet.

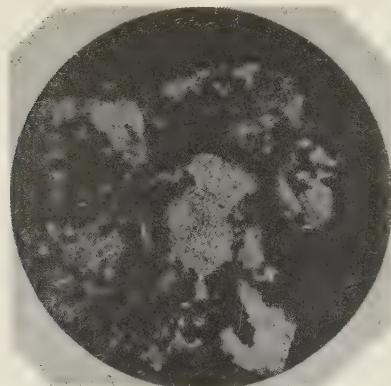


Fig. 7.



Fig. 8.

Fig. 7. Wie 8., in derselben Stellung, 4½ St. mit konz. HF geätzt, im schräg durch (0001) eintretenden und durch eine Ätzfläche ($h \cdot h \cdot \bar{2}h \cdot l$) austretenden Licht (Brechungsebene (1010)). Man erkennt die höchst unregelmäßigen (sekundären) Schweizergrenzen, keine Beziehung derselben zu der in Fig. 8 sichtbar gemachten brasilischen Zwillingsgrenze. Vergr. 20mal.

Fig. 8. Vöröspatak. || (0001), im durchfallenden Na-Licht bei nicht ganz gekreuzten Nikols. Man erkennt etwas oberhalb der Bildmitte den nußförmigen helleren enantiomorphen Teil in Parallel-(brasil-)Stellung zum Hauptteil. (Der dunklere Teil links unterhalb davon ist nur durch Sprünge und Einschlüsse getrübt.) Vergr. 20mal.

Von den früher¹⁾ beschriebenen Lenneporphyren wurden die Quarze eines Quarzkeratophyrs von km 1,2 der Str. Oberhundem-Röspe untersucht. Diese Na-reichen Gesteine sind ausgezeichnet durch die ungewöhnlich feine Zerstäubung ihrer Grundmasse, wie sie aus der Form der Aschenteilchen noch gut ersichtlich ist; es schien also möglich, daß die Menge ihrer flüchtigen Bestandteile und deren Druck größer und die Temperatur der Schmelze niedriger war als in den vorher untersuchten Gesteinen. Es wurden 8 Plättchen || (0001) untersucht; davon waren 6 Rechts-, 2 Linksquarz, keines Verwachsung von rechts mit links; dagegen waren unter 20 Plättchen anderer Orientierung (aber einheitlicher Auslöschung) neben 18 mit zweierlei Ätzfeldern auch 2 mit dreierlei, es waren also unter ihnen mindestens 2 auch nach dem Brasilianergesetz verzwillingt. Die Grenzen der letzteren waren nicht ausgedehnt genug, um mit Sicherheit ihre Geradlinigkeit zu erkennen. In den andern ver-

1) N. Jb. Min. 8, 562—570. 1893.

laufen die Grenzen durchaus unregelmäßig wie nach Entstehung durch Umwandlung zu erwarten.

Im ganzen ergibt sich also aus der Untersuchung dieser noch wenig zahlreichen Vorkommen magmatischer Quarze, daß sie sich doch recht merklich von den aufgewachsenen unterscheiden, nicht nur durch ihre bipyramidalen Form gegenüber der sonst fast herrschenden Säule, sondern auch durch die größere Gleichmäßigkeit der Individuen hinsichtlich ihrer Größe. Sie erinnern darin wie in der Beständigkeit der Form an die bekannten, durch Kristallisation »in Bewegung« hergestellten Produkte der Fabriken (z. B. »Kristallzucker«), es ist gewissermaßen natürliche Fabrikware gegenüber den Erzeugnissen der kleinen natürlichen Drusenlaboratorien. Sie unterscheiden sich von diesen auch durch die größere Seltenheit der Verwachsung der enantiomorphen Modifikationen, namentlich das Fehlen dünner enantiomorpher Anwachsschichten des amethystartigen Baues. Die meisten dieser Unterschiede hängen auch wohl zusammen mit der größeren Gleichförmigkeit ihrer Entstehungsbedingungen über größere Räume, namentlich hinsichtlich Zusammensetzung und Temperatur ihrer Nährösungen. Die Schwankungen in dieser Beziehung kommen dadurch noch weniger zur Geltung, daß ihr Wachstum in Zeiträumen beendet ist, die gegenüber denen der Drusenquarze nur kurz waren¹⁾, nämlich spätestens bei der Umwandlung; wenigstens haben sich nirgends Spuren einer Ver- und Umwachsung von umgewandeltem hexagonalem Quarz mit nicht umgewandeltem trigonalem gefunden.

Ob es möglich sein wird, auch den Bau der sog. »gemeinen« aufgewachsenen und der in Kalken, Dolomiten, Gipsen usw. eingewachsenen Quarze mit den hier benutzten Methoden zu entziffern, scheint zweifelhaft, schon deshalb, weil ihre Bauelemente unter die Dimensionen gut erkennbarer Ätzfiguren und optisch unterscheidbarer enantiomorpher Teile heruntergehen. Noch schwieriger wird es bei dem eigentlichen Gros gesteinbildender Quarze; denen der Granite usw., der Orthogneise und der daraus abgeleiteten Quarze der gewöhnlichen Sedimente, der Phyllite, Glimmerschiefer, Paragneise usw., in deren mannigfältigen kristallographischen Inhomogenitäten die Spuren ihrer meist sehr wechselreichen Geschichte verkörpert sind.

Eingegangen den 12. Mai 1932.

1) Dabei ist allerdings zu bedenken, daß wir über Wachstumsgeschwindigkeit und Wachstumsdauer von Drusenquarzen sehr wenig wissen; es ist wohl anzunehmen, daß beide viel mehr schwanken als bei magmatischen Quarzen.

Neue Darstellung der geometrischen Kristallographie.

Erste Abhandlung.

Von

B. Delaunay in Leningrad.

(Mit 19 Textfiguren.)

Niggli hat sich in seinem Buche »Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe« (1928) die Aufgabe gestellt, die Reduktionstheorie der quadratischen Formen in die Kristallographie einzuführen. Niggli schreibt: »Ein für phänomenologische und strukturelle Untersuchung sehr wichtiges Problem ist das folgende. Kennen wir innerhalb einer Translationsgruppe ein beliebiges primitives Tripel, so ist die ganze Translationsgruppe gegeben. Die Frage ist nun die, ob wir jedem solchen Tripel sofort die Symmetrie der Translationsgruppe ansehen können? Mit anderen Worten, wie können wir die Äquivalenz einer auf ein beliebiges primitives Tripel bezogenen quadratischen Form mit einem der Bravaisschen Raumgitter in der so übersichtlichen Elementarparallelepipeddarstellung nachweisen? Man löst mathematisch diese schwierige Aufgabe folgendermaßen. Zuerst versucht man, ob sich nicht jede bestimmte positive ternäre quadratische Form durch Transformation nach gewissen Regeln auf eine und nur eine ausgezeichnete Form bringen läßt, die man die reduzierte nennt. Dies ist wirklich der Fall, so daß man sagen kann, jede Gruppe einander äquivalenter quadratischer Formen ist durch eine und nur eine reduzierte Form charakterisiert. Um die Äquivalenz zweier quadratischer Formen (zweier Raumgitter) nachzuweisen, hat man sie somit lediglich zu reduzieren. Sind sie einander äquivalent, so müssen sie die gleiche reduzierte Form geben. Diese Reduktion (die an und für sich nach verschiedenen Prinzipien vorgenommen werden kann) ist allerdings ein recht komplizierter Vorgang, für den ein unseren Aufgaben angepaßter, einfacher Algorithmus noch zu suchen wäre (S. 109).« Weiter gibt Niggli auf den S. 110—176 ohne Beweise gewisse Resultate und Formeln, welche die Grundlage des Zusammenhangs zwischen den Bravaisschen Gittern und der Seeber-Dirichlet-Eisensteinschen Reduktionstheorie bilden müssen.

Ich will in dieser Abhandlung diese von Niggli angefangene Arbeit zu einem gewissen Abschluße bringen. Ich gehe dabei aber von einer ganz anderen Reduktionstheorie, der Sellingschen¹⁾ aus, welche sich durch eine größere Homogenität als die Seebersche auszeichnet und daher in allen Zusammenhängen mit der Symmetrie der Gitter sich als vorteilhafter erweist. Die Sellingschen Parameter sowie seine Reduktionsbedingungen sind, im Gegensatz zu denjenigen von Dirichlet-Eisenstein, vollkommen topologisch homogen, nicht aber seine Schreibweise. Ich führe für die Angabe des Gitters ein neues, sozusagen räumliches Symbol ein, welches auch topologisch vollkommen homogen ist. Nach der Einführung eines solchen Symbols wird endlich der Reduktionsalgorithmus ganz einfach und mechanisch und dadurch für den täglichen Gebrauch des Kristallographen geeignet.

Es ergab sich bei der Ausarbeitung des Stoffes, daß es vorteilhaft ist, die ganze Frage nach den Symmetrien der Punktgitter gleich von Anfang an neu zu behandeln und die Deduktion der 7 Systeme, der 14 Bravaisgitter, der Reduktionstheorie und des Zusammenhangs mit den Bravaisgittern auf einer ganz neuen, einheitlichen Grundlage aufzubauen. Diese Grundlage bilden die Paralleloeder, und zwar nicht die allgemeinen Paralleloeder von Fedoroff, sondern diejenigen, welche man vielleicht die Kelvinschen oder die Wulfschen oder, noch besser, die Voronoischen Bereiche (nach dem Namen des russischen Mathematikers Voronoi, welcher die tiefgehendsten Forschungen über diese Körper für n -dimensionale Gitter aufgestellt hat. J. f. r. und ang. Math. Bd. 134 u. 136) nennen soll. Es ergibt sich, daß für den Zusammenhang des reduzierten Symbols mit den Bravaischen Gittern 24 Fälle bestehen, genau entsprechend den 24 Symmetriesorten, auf welche die Voronoischen Bereiche sich verteilen lassen. Dieser Grund allein wäre schon wichtig genug, um die Zuhilfenahme der Voronoischen Bereiche zu rechtfertigen, aber es gibt dafür noch andere Gründe. Vor allem der Umstand, daß ein Kristall, wenn er dem Bravaischen Gesetze der dichtesten Gitter oder genauer gesagt, dem Wulfschen Wachstumsgesetze exakt folgte, die äußere Form des Voronoischen Bereiches des polaren Gitters hätte. Die Voronoischen Bereiche sind also einerseits in dem einfachsten Zusammenhang mit der homogensten Reduktionsmethode (der Sellingschen) und andererseits geben sie die theoretisch erste Annäherung an den äußeren Habitus des Kristalls. Unter anderem löst die Sellingsche Reduktionsmethode wegen ihrer Einfachheit auch eine andere von Niggli geäußerte Frage, nämlich nach dem Zusammenhang zwischen dem reduzierten

1) E. Selling: »Über binäre und ternäre quadratische Formen«, J. f. r. und ang. Math. 77, 1874.

Vierseit des gegebenen und demjenigen des polaren Gitters. Dieser Umstand gibt die Möglichkeit, das polare Gitter für die meisten Anwendungen gar nicht heranzuziehen.

Als Resultat dieser Abhandlung ist eine Methode gewonnen worden, durch welche, wenn man durch die Röntgenanalyse ein primitives Tripel des Translationsgitters erhalten hat, durch eine ganz mechanische Rechnung von 5—40 Minuten das reduzierte Symbol berechnet und dann nach der Tafel III die Symmetriesorte, (d. h. auch das System und das Bravaissche Gitter) und nach der Tafel IV die kristallographischen Konstanten dieses Gitters direkt abliest. Wenn man will, kann man dann gleich auch die drei dichtesten Netzebenen, welche nicht einer und derselben Zone angehören, finden oder die sieben Flächenpaare des Wulfschen idealen Habitus mit den ihnen angehörigen Indizes in der Tafel V aufsuchen.

Nach all diesem ist im letzten Paragraphen noch eine Umarbeitung dieser rechnerischen Reduktionsmethode auf eine graphische gegeben. Interessanterweise gibt uns der wohlbekannte Zonenentwicklungsprozeß mit Leichtigkeit auch die Möglichkeit rein graphisch durch das Wulfsche Netz alle diese Transformationen auszuführen und die eindeutige Indizierung des Kristalls zu gewinnen. Nur hier sieht man ganz deutlich die besondere Überlegenheit der Sellingschen Reduktionsmethode, welche sie durch den einfachsten und eindeutigen Zusammenhang des Sellingschen Vierseits mit dem bekannten Vierpunkt der stereographischen Projektion von drei Koordinatenflächen und der Einheitsfläche des Kristalls aufweist.

§ 1. Der Voronoïsche Bereich eines Punktgitters.

1. Wir werden dasjenige Stück V des Raumes Voronoïschen Bereich des Punktes O des Punktgitters E nennen, von dem jeder Punkt dem Punkt O des Punktgitters näher liegt als jedem anderen Punkt dieses Gitters.

2. Es ist evident, daß die Bereiche V der Punkte eines Punktgitters E gleiche, parallel orientierte und konvexe Polyeder sind. Das letzte folgt daraus, daß man einen solchen Bereich erhält, wenn man den ihm entsprechenden Punkt O von E durch geradlinige Strecken mit allen anderen Punkten von E vereinigt und durch die Mitten aller dieser Strecken zu diesen Strecken senkrechte Ebenen konstruiert (wir werden diese Ebenen die »Voronoïschen Ebenen« nennen); dann bildet sich um den Punkt O im Inneren von allen diesen Ebenen der Voronoïsche Bereich des Punktes O . Diese Polyeder erfüllen den ganzen Raum und

greifen nicht ineinander. Sie grenzen mit ganzen Flächen aneinander, weil, wenn an ein und dieselbe Fläche eines V zwei verschiedene V angrenzen würden, diese Fläche wenigstens auf einer von den beiden Strecken, welche seinen Mittelpunkt mit den Mittelpunkten dieser beiden V vereinigen, nicht senkrecht stehen würde. Was ist aber die Fläche, nach welcher zwei V sich berühren? Alle ihre Punkte sind gleich weit entfernt von den Mittelpunkten dieser beiden V , sie ist also ein Teil der Ebene, welche durch die Mitte der Strecke geht, welche V -Mittelpunkte verbindet und zu dieser Strecke senkrecht ist.

3. Wegen der Zentrosymmetrie des Punktgitters in bezug auf jeden seiner Punkte und jeden Mittelpunkt zwischen zweier seiner Punkte folgt, daß der Voronoische Bereich selbst und alle seine Flächen Mittelpunkte besitzen.

4. Daraus folgt zugleich die wichtige Eigenschaft, daß zu einer jeden Kante a von V eine geschlossene Flächenzone von V gehört. In der Tat treffen in jeder Kante zwei Flächen von V zusammen; betrachten wir eine von ihnen, so hat sie einen Mittelpunkt, d. h. sie hat eine Kante a' , welche der Kante a entgegengesetzt, gleich und parallel ist. Die längs dieser Kante a' angrenzende Fläche hat ganz analog eine der Kante a' entgegengesetzte, gleiche und parallele Kante a'' usw. Es bildet sich so eine Zone von Flächen. Diese Zone ist geschlossen: ihre Projektion längs der Richtung von a auf eine zu a senkrechte Ebene ist dasselbe Vielseit S , welches die Projektion des ganzen V auf diese Ebene ist, und seine Seiten sind die Projektionen der aufeinanderfolgenden Flächen der Zone.

5. Die Projektion S der Zone ist der Voronoische Bereich desjenigen ebenen Punktnetzes P , welches aus den Punkten des Punktgitters E besteht, welche in der durch O gehenden und zu a senkrechten Ebene liegen. In der Tat liegen die Mittelpunkte $A, B, C \dots$ der V , welche an V_o durch die Flächen der betrachteten Zone angrenzen, in dieser Ebene, weil die Strecken $OA, OB, OC \dots$ alle zu diesen Flächen, also auch zu der Kante a , senkrecht stehen. Das Vielseit, welches der Voronoische Bereich des Punktes O in dem Punktnetze P darstellt, liegt sicher im zonalen Prisma der betrachteten Zone von V , weil alle seine Punkte dem Punkt O näher liegen als den Punkten $A, B, C \dots$ Andererseits kann es nicht einen solchen Punkt K von P geben, daß die Voronoische Ebene der Strecke OK in das Innere dieses Prismas hineingreift, weil sie dann eine Kante der betrachteten Zone abschneiden müßte, und diese Kante könnte dann nicht eine Kante von V sein.

6. Die Gesamtheit aller V , deren Mittelpunkte das Punktnetz P bilden, bildet eine undurchdringliche Schicht, d. h. eine Schicht, welche keine Löcher hat. Dies folgt einfach daraus, daß diejenigen V , welche aneinander grenzenden S entsprechen, durch die entsprechenden Flächen der betrachteten Zone aneinander grenzen.

7. Alle V gehören solchen Schichten an, welche einander parallel laufen und sich nicht durchschneiden, weil man einerseits von jedem V ausgehend mit derselben Kante α eine homologe Schicht konstruieren kann, und andererseits aber zwei verschiedene Schichten, weil sie undurchdringlich sind, nur in dem Falle durchschneiden könnte, wenn sie gemeinsame V hätten; dann aber können sie nicht verschieden sein.

8. Schicht-Konstruktion der V . Betrachten wir eine gewisse Schicht O und bezeichnen wir durch I diejenige der zu ihr parallelen Schichten, welche von ihr durch keine andere Schicht getrennt ist. Es ist evident, daß jede Fläche eines beliebigen V aus der Schicht O der oberen Kalotte der Flächen, welche von oben (die Kante α sei vertikal gestellt) die Zone bedecken, gleichzeitig eine Fläche einer unteren Kalotte eines gewissen V aus der Schicht I ist, da die noch höherliegenden Schichten $II, III \dots$ von der Schicht O durch die undurchdringliche Schicht I geschieden sind. Man erhält also die Projektion der oberen Kalotte (d. h. der Gesamtheit der Flächen der oberen Kalotte) von V , wenn man untersucht, wie sich die S der Schicht I in ein S der Schicht O projizieren.

9. Deduktion des Voronoischen Bereiches S des Punktnetzes P . Man muß also erstens wissen, was für Vielseite die Voronoischen Bereiche des ebenen Punktnetzes P sind. Ganz analog dem vorhergehenden sieht man leicht, daß dies gleiche, parallel gerichtete, konvexe Vielseite sind, welche die ganze Ebene von P bilden, indem sie nicht ineinander dringen und nur mit ganzen Seiten aneinander grenzen. β sei eine von diesen Seiten. Wenn wir den Streifen O derjenigen S betrachten, welche mit Seiten, die der Seite β parallel sind, aneinandergrenzen, so können nur zwei Möglichkeiten auftreten: entweder hat der dem Streifen O homologe Nachbarstreifen I in bezug auf diesen keine seitliche Verschiebung, und dann ist S ein Rechteck (s. Fig. 4), oder er besitzt eine seitliche Verschiebung, und dann ist S ein Sechseck mit einem Symmetriezentrum. Die Strecken, welche dessen Mittelpunkt mit den Mittelpunkten derjenigen S verbinden, welche an das erstere mit Seiten angrenzen, stehen auf diesen Seiten senkrecht und gehen durch deren Mitten, woraus folgt, daß ein solches Sechseck sich von einem Kreis umschließen läßt.

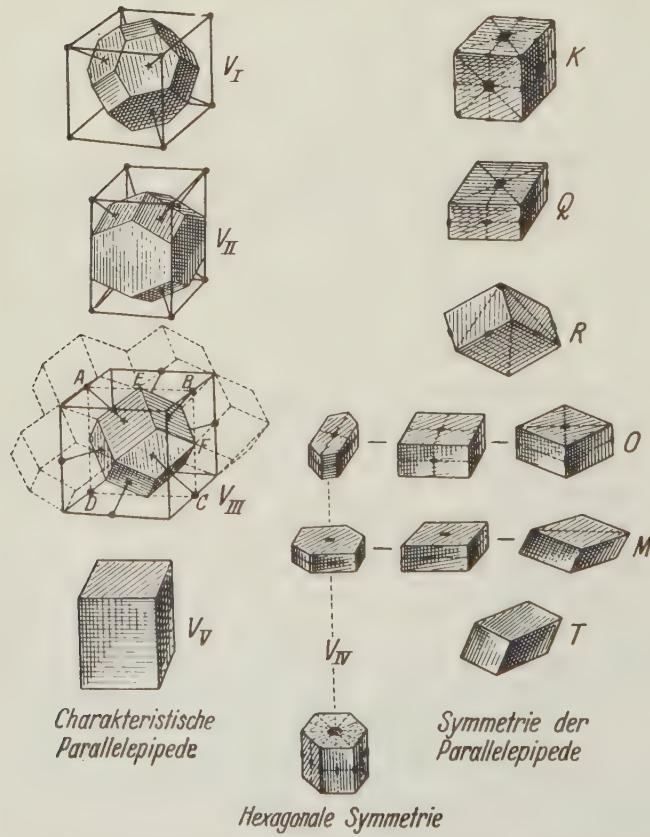
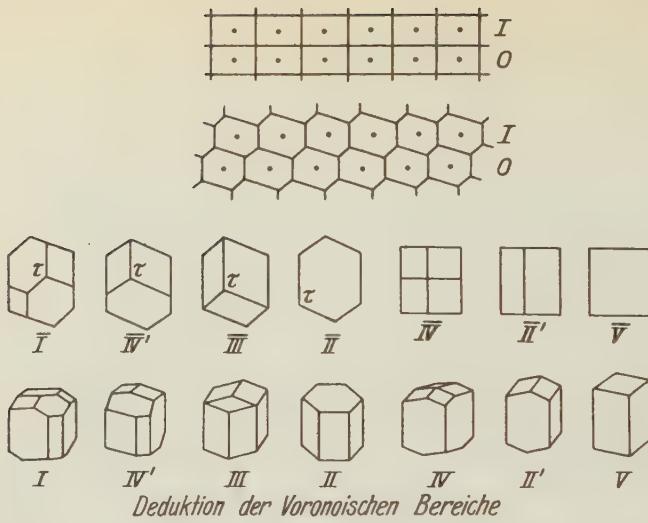


Fig. 4. Deduktion der Bravaischen Parallelepipede aus den charakteristischen (im Falle IV aus den Voronoischen) Bereichen.

10. Deduktion der fünf möglichen Typen der V . Wenn S ein Sechseck ist, so sind vier Fälle möglich, entsprechend der Tatsache, daß sich die Ecke τ  der S der Schicht I projiziert: 1. in das Innere eines der Parallelogramme p, q, r , 2. auf eine der Seiten $P'H, Q'H, R'H$, 3. in den Punkt H oder 4. in einen der Punkte P', Q', R' (s. Fig. 2). In diesen Fällen erhält man entsprechend die Projektionen I, IV', III, II (s. Fig. 1). Wenn S hingegen ein Rechteck ist, erhält man die Projektionen II', IV, V, d. h. die Polyeder I, II', III, IV, II, IV', V. Die Polyeder II und II' sind topologisch identisch, analog auch die Polyeder IV und IV'. Die entsprechenden Projektionen sind die Projektionen von topologisch identischen Polyedern, aber längs topologisch verschiedener Zonen. Man erhält so im ganzen 5 Typen von V . Ein Vierzehnflach V_I , ein Dodekaeder V_{II} mit 4 sechseckigen Flächen, ein Dodekaeder V_{III} mit lauter parallelogrammatischen Flächen, ein gerades hexagonales Prisma V_{IV} und ein rechtwinkliges Parallelepiped V_V .

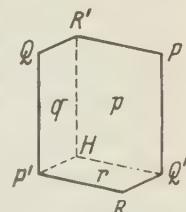


Fig. 2.

11. Die Polyeder V_{II}, V_{III}, V_{IV} und V_V sind Grenzfälle des Polyeders V_I . In der Tat, wenn V kein V_I ist, so können wir eine beliebig kleine Variation des Grundparallelepipedes von E in folgender Art ausführen: 1. das S des Punktnetzes P wird ein Sechseck, wenn es zuvor ein Rechteck war, und 2. die Schicht I erfährt eine solche seitliche Verschiebung in bezug auf die Schicht O , daß die Ecke τ ins Innere eines der Parallelogramme p, q, r fällt, dann wird, wenn diese Variation genügend klein ist, die Kante a aus Kontinuitätsgründen beliebig wenig geändert, diese Kante wird daher nicht Null, und die ganze auf dieser Kante begründete Schichtenkonstruktion bleibt aufrecht erhalten, während V aber in ein V_I transformiert wird.

12. Notwendige und hinreichende Bedingungen, damit ein Polyeder ein Voronoïscher Bereich sei. Ein jedes V ist ein konvexes Polyeder, welches 1. den topologischen Habitus I, II, III, IV oder V hat (hier und in allem folgenden werden sich die römischen Ziffern immer auf den Habitus des Voronoïschen Bereiches beziehen), 2. ein Symmetriezentrum besitzt, 3. dessen Flächen auch Symmetriezentren besitzen und 4. bei dem die Strecken, welche sein Symmetriezentrum mit den Symmetriezentren seiner Flächen verbinden, zu diesen Flächen senkrecht stehen.

Wir werden gleich zeigen, daß diese 4 Bedingungen nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend sind, d. h. daß ein jedes Polyeder,

welches diese 4 Eigenschaften hat, Voronoïscher Bereich eines bestimmten Punktgitters ist. In der Tat folgt aus 1., 2., 3., daß, wenn wir solche Polyeder in paralleler Stellung aneinanderlegen, wir eine Kolonne erhalten; durch Aneinanderreihen solcher Kolonnen eine undurchdringliche Schicht und endlich wird, wenn wir solche Schichten aufeinander legen, der ganze Raum lückenlos erfüllt, weil wegen 1., 2. und 3. die vorspringenden Ecken jeder folgenden Schicht genau in die einspringenden Ecken dér vorhergehenden Schicht passen werden. Man kann also mit Polyedern, welche den Forderungen 1., 2., 3. genügen, in paralleler Stellung den ganzen Raum so erfüllen, daß sie nicht ineinander greifen und nur durch ganze Flächen aneinandergrenzen. Die Mittelpunkte der Polyeder einer Kolonne bilden eine Punktreihe, diejenigen einer Schicht ein Punktnetz P und die Mittelpunkte aller so den Raum erfüllender Polyeder ein Punktgitter E . Betrachten wir jetzt den Voronoïschen Bereich V eines Punktes O in diesem E . Wegen 4. liegt er im Inneren des entsprechenden Polyeders, weil jeder Punkt von V dem Punkt O näher liegen soll als einem jeden anderen Punkt des Punktgitters E , also z. B. näher zu O als zu den Mittelpunkten derjenigen Polyeder, welche an das dem Punkte O entsprechende Polyeder mit Flächen grenzen. Der Voronoïsche Bereich jedes Punktes von E liegt also im Inneren des entsprechenden Polyeders. Aber die Voronoïschen Bereiche erfüllen den ganzen Raum — sie müssen also einfach mit den entsprechenden Polyedern zusammenfallen.

§ 2. Deduktion der 7 kristallographischen Systeme, d. h. der 7 möglichen Gruppen derjenigen Symmetrien, welche das Punktgitter in sich selbst transformieren, indem sie einen von seinen Punkten in Ruhe lassen.

1. Allgemeine Bemerkungen über die Symmetrie. Es ist bekannt, daß jede Symmetrietransformation des Raumes, d. h. eine solche Punkttransformation, bei welcher die gegenseitigen Entfernungen aller Punkte des Raumes sich nicht ändern, entweder eine Bewegung des Raumes als ein festes Ganzes, oder eine »Spiegelung« des Raumes an einer gewissen Ebene, oder eine solche Bewegung + eine solche Spiegelung ist. Wenn eine Symmetrietransformation einen Punkt des Raumes in Ruhe läßt, so ist sie entweder : 1. eine Drehung um einen gewissen Winkel um eine bestimmte, durch diesen Punkt gehende Achse oder 2. eine Spiegelung an einer gewissen Ebene, welche durch diesen Punkt geht oder 3. eine solche Drehung + eine solche Spiegelung an einer Ebene, welche zu der Achse senkrecht steht.

2. Zurückführung der Frage auf die Aufsuchung der Symmetrien des Voronoischen Bereiches. Es ist evident, daß jede Symmetrietransformation, welche das Punktgitter E in sich transformiert und einen Punkt O dieses Gitters in Ruhe läßt, den Voronoischen Bereich V_{EO} in sich selbst transformiert. Das Umgekehrte gilt ebenfalls, weil, wenn eine Symmetrietransformation den Punkt O in Ruhe läßt und V_{EO} in sich transformiert, sie auch das System der Mittelpunkte aller Flächen von V_{EO} , d. h. also auch das System der Mittelpunkte aller V_E , welche an V_{EO} durch diese Flächen grenzen, und demnach auch das Punktgitter E in sich transformiert.

3. Charakteristische Parallelepipede. Betrachten wir im Falle V_1 das Parallelepiped (s. Fig. 1), dessen Ecken in den Mittelpunkten derjenigen acht V_1 liegen, welche an das gegebene V_1 mit sechseckigen Flächen grenzen. Daß dies ein Parallelepiped ist, folgt einfach daraus, daß seine entsprechenden Kanten die Strecken sind, welche die Mittelpunkte von homologen Paaren der V verbinden, also gleich und parallel sind. Es ist evident, daß jede Symmetrietransformation, welche V_1 in sich transformiert, auch dieses Parallelepiped in sich überführt und umgekehrt; denn wenn dieses Parallelepiped in sich selbst transformiert wird, so wird auch das ganze Punktgitter E in sich selbst transformiert. Ein Parallelepiped, das derart mit einem V zusammenhängt, werden wir »charakteristisch« nennen. Im Falle von V_{II} wird das charakteristische Parallelepiped dasjenige sein, dessen Ecken in den Mittelpunkten der V_{II} liegen, welche an die viereckigen Flächen des betrachteten V_{II} grenzen. Im Falle von V_{III} ist das charakteristische Parallelepiped das folgende: Wir betrachten diejenigen 12 V_{III} , welche an die Flächen des betrachteten V_{III} stoßen. Jedes derselben hat drei Körperdiagonalen, welche den drei Paaren einander gegenüberliegender (entgegengesetzter) quaternärer Ecken entsprechen (d. h. solchen Ecken, in welchen vier Flächen zusammentreffen); bei jedem von diesen 12 V_{III} geht nur eine von diesen Diagonalen parallel zur derjenigen Fläche des betrachteten V_{III} , mit welcher diese beiden V_{III} aneinandergrenzen; diese 12 Diagonalen (s. Fig. 1) sind die Kanten eines gewissen Parallelepipedes und die Mittelpunkte dieser V_{III} sind die Mitten dieser Kanten. Wir werden dieses Parallelepiped als das charakteristische für den Fall III betrachten; es besitzt wieder die charakteristische Eigenschaft, daß jede seiner Symmetrien auch eine Symmetrie des V_{III} ist, und umgekehrt. Im Falle von V_V ist V_V selbst das zugehörige charakteristische Parallelepiped.

Nur im Falle V_{IV} , d. h. wenn V ein sechseckiges Prisma ist, gibt es kein charakteristisches Parallelepiped, weil V_{IV} eine hexagonale Symmetriearchse haben kann, was für ein Parallelepiped unmöglich ist.

Wir haben somit das folgende wichtige Resultat erhalten: die Gruppe aller Symmetrietransformationen, welche ein E in sich transformieren, indem sie einen Punkt von E in Ruhe lassen, ist mit einer solchen Gruppe für ein Parallelepiped identisch, ausgenommen im Falle, daß E dem Typus IV angehört.

4. Deduktion der acht möglichen Symmetriarten der Parallelepipede. Eine Symmetriearchse eines Parallelepipeds kann seine Oberfläche nur entweder in den Mittelpunkten seiner Flächen schneiden, und dann ist sie eine binäre oder quaternäre Achse, oder in den Mitten seiner Kanten, und dann ist sie binär oder aber in seinen Eckpunkten, und dann ist sie ternär. Wenn ein Parallelepiped ein Würfel ist, so besitzt es alle Achsen und Ebenen der Symmetrie, welche es topologisch überhaupt haben kann. Wenn das Parallelepiped kein Würfel ist und doch eine quaternäre Achse besitzt, so hat es die Form Q (s. Fig. 1), d. h. wird aus einem Würfel durch eine Dilatation oder Kontraktion längs einer seiner quaternären Achsen erhalten. Wenn es kein Würfel ist und doch eine ternäre Achse hat, so hat es die Form R , d. h. wird aus einem Würfel durch eine Dilatation oder Kontraktion längs einer seiner ternären Achsen erhalten. Endlich kann das Parallelepiped nur eine einzige binäre Achse haben, und dann haben wir, wenn sie durch die Mittelpunkte von zwei von seinen Flächen geht, die erste Form M , d. h. ein gerades Parallelepiped, dessen Grundfläche ein Parallelogramm (nicht ein Rhombus) ist oder aber, wenn diese Achse durch die Mitten von zwei Kanten geht, so hat man die zweite Form M' , d. h. die Grundfläche ist ein Rhombus (oder ein Quadrat), das Parallelepiped ist jedoch längs einer seiner Diagonalen geneigt. Wenn die Achsen nur binär sind, indessen mehrere vorhanden sind, so hat man nur die beiden Fälle O , d. h. ein rechtwinkliges Parallelepiped mit lauter ungleichen Kanten, oder ein gerades Parallelepiped, dessen Grundfläche ein Rhombus ist (aber nicht ein Quadrat). Denn, wenn zwei binäre Achsen zwei anliegenden Kanten ein und derselben Fläche zugehören würden, so wäre auch eine ternäre Achse vorhanden, und wenn zwei binäre Achsen zu zwei entgegengesetzten Kanten ein und derselben Fläche oder zum Mittelpunkte einer Fläche und zu einer Kante derselben Fläche gehören würden, so wäre eine quaternäre Achse vorhanden, was man gleich einsieht, wenn man die zwei Drehungen, welche zwei solchen binären Achsen entsprechen, nacheinander ausgeführt denkt. Es kann endlich das Parallelepiped ganz allgemein

schiefwinklig sein; dann hat es keine Symmetriearchsen. Jedes Parallelepiped hat einen Mittelpunkt (= Symmetriezentrum), jede seiner geraden Achsen ist auch eine gleichwertige Spiegelachse, jede seiner ternären Achsen ist auch eine hexagonale Spiegelachse und umgekehrt; jede seiner Symmetrieebenen ist senkrecht zu einer seiner geraden Achsen und umgekehrt. Die ausgeführte Deduktion aller Symmetriearchsen gibt also gleichzeitig die vollständige Gruppe der Symmetrieelemente des Parallelepipeds.

Wir sehen, daß so im ganzen sechs Gruppen (= Systeme) der Symmetrie erhalten werden: die kubische (K), die tetragonale oder quadratische (Q), die rhomboedrische (R), die rhombische oder orthorhombische (O), die monokline (M) und die trikline (T). In der Tat sind die Gruppen der Symmetrietransformationen in den beiden Fällen O identisch (d. h. es ist der Satz dieser Elemente und deren gegenseitige Lage in den beiden Fällen identisch), indem sich diese beiden Fälle nur durch die Lage der Symmetrieelemente in bezug auf das Parallelepiped selbst unterscheiden. Ganz analog ist es in den beiden Fällen M . Wir werden sagen, daß zwei Parallelepide zu einem und demselben System gehören, wenn ihre Gruppen identisch sind und zu einer und derselben Sorte, wenn außerdem auch die Lage der Symmetrieelemente in bezug auf die beiden Parallelepide identisch ist.

5. Es bleibt noch der einzige Fall, bei welchem V ein sechseckiges Prisma ist, übrig. Wenn wir berücksichtigen, daß dies ein gerades Prisma sein soll, dessen Grundfläche ein in einen Kreis eingeschriebenes Sechseck mit einem Symmetriezentrum ist (d. h. daß seine entgegengesetzten Seiten gleich und parallel sind), so sehen wir, daß, wenn dieses Sechseck keine zwei gleichen Paare von Gegenseiten hat, der Fall M vorliegt, wenn zwei von diesen Paaren gleich sind, der Fall O und endlich, wenn alle seine Seiten gleich sind, d. h. dieses Sechseck und also auch das Prisma selbst regulär ist, eine neue Gruppe (System) der Symmetrie — die Hexagonale (H) vorliegt. Diese besitzt eine hexagonale Achse, die auch eine Spiegelachse ist, sechs zu ihr senkrechte binäre Achsen, sechs durch sie gehende Symmetrieebenen, eine zu ihr senkrechte Symmetrieebene und ein Symmetriezentrum (s. Fig. 1).

6. Ein Punktgitter kann also nur die sieben Symmetriegruppen: K, Q, R, O, M, T und H haben. Diese Gruppen heißen kristallographische Systeme.

§ 3. Deduktion der 14 Parallelepipede von Bravais (s. Fig. 3).

In den Fällen I und II ist das charakteristische Parallelepiped ein »zentriertes«, d. h. es hat außer den Punkten von E in seinen Ecken noch einen Punkt in seinem Mittelpunkte und zu Fall III müssen wir erstens bemerken, daß in diesem Falle das charakteristische Parallelepiped gleichkantig ist. In der Tat: E und F sind die Mitten der Seiten AB und BC (s. Fig. 1) des Parallelogramms $ABCD$, und seine Diagonale BD steht zu der Strecke EF senkrecht, weil sie zu der Fläche EF senkrecht ist. Dies kann aber nur dann zutreffen, wenn das Parallelogramm $ABCD$ ein Rhombus ist. Von den acht Symmetriesorten eines Parallelepipeds kommen für den Fall III also nur fünf in Frage, weil im Falle Q , dem ersten Falle O und dem ersten M nicht alle Kanten des Parallelepipeds einander gleich sein können. Zweitens müssen wir noch bemerken, daß wir im Falle III statt des charakteristischen Parallelepipeds selbst dasjenige betrachten können, welches aus ihm durch eine Translation längs der Hälfte einer seiner Kanten entsteht. Dieses Parallelepiped ist ein sogenanntes »flächenzentriertes«, d. h. ein solches, welches außer in den Eckpunkten Punkte von E noch in den Mittelpunkten aller seiner Flächen und nur dort hat. Im Falle V ergibt eine Translation des charakteristischen Parallelepipeds längs einer Hälfte einer seiner Körperdiagonalen ein »einfaches« Parallelepiped, d. h. ein solches, welches Punkte von E nur in seinen Ecken besitzt. Es genügt also, acht Symmetriesorten des zentrierten Parallelepipeds, fünf Sorten des flächenzentrierten, drei Sorten des rechtwinkligen einfachen Parallelepipeds und die drei erwähnten Symmetriesorten des sechseckigen Prismas zu betrachten.

Unmittelbar aus der Fig. 3 sehen wir, daß ein jedes Punktgitter E immer durch eines von den 14 Bravaisschen Parallelepipeden gegeben werden kann. Wenn das Bravaissche Parallelepiped nicht das charakteristische selbst (oder ein aus ihm durch eine Translation entstehendes) ist, so wurde es in der Fig. 3 punktiert angegeben. Für K besteht so der zentrierte, der flächenzentrierte und der einfache Würfel, für Q das zentrierte und das einfache quadratische Prisma; für R das einfache Rhomboeder, d. h. ein Parallelepiped, welches aus dem Würfel durch eine Dilatation oder Kontraktion längs einer von seinen Diagonalen entsteht; für O ein zentriertes, ein flächenzentriertes, ein mit einem zentrierten Flächenpaar oder ein einfaches rechtwinkliges Parallelepiped; für M ein gerades Parallelepiped, dessen Grundfläche ein allgemeines Parallelogramm ist, und welches entweder einfach ist oder ein Paar zentrierte Seitenflächen besitzt; für T ein allgemeines einfaches, schiefwinkliges

Parallelepiped; für H ein einfaches gerades Parallelepiped, dessen Grundfläche ein Rhombus mit dem Winkel 60° ist.

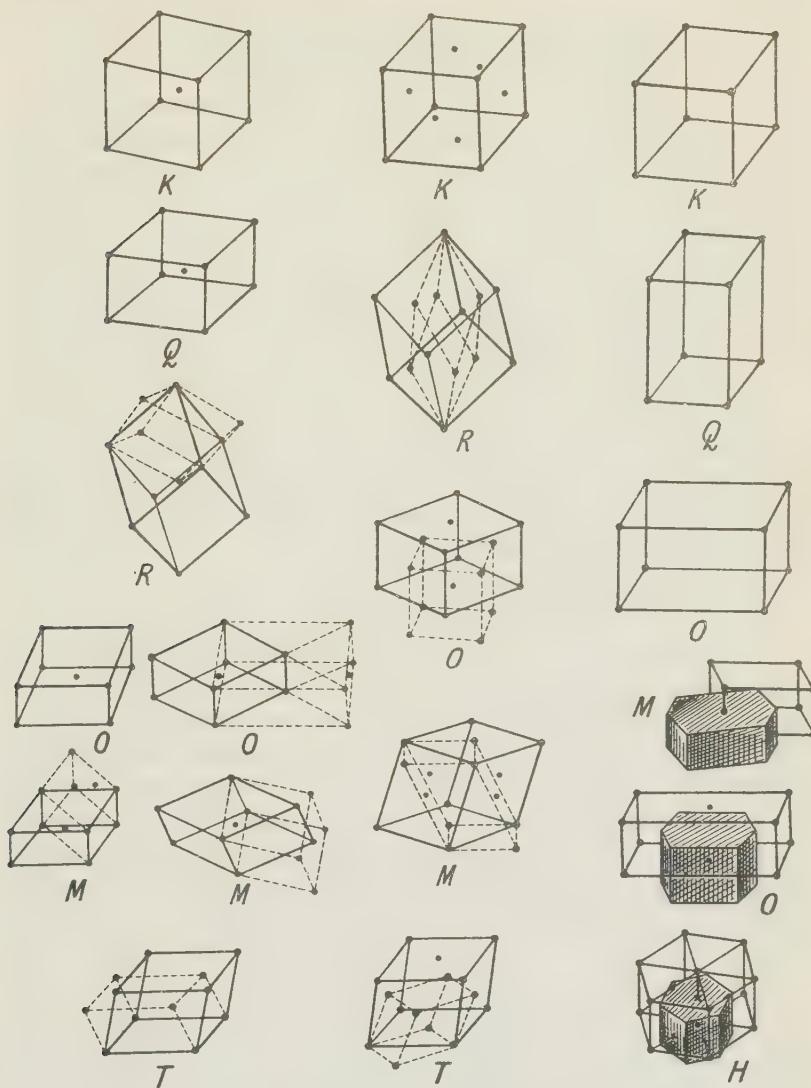


Fig. 3. Tabelle der Bravaisschen Parallelepiped.

Bemerkung. Bei der Auswahl seiner Parallelepiped ließ sich zweifellos Bravais durch das Bestreben leiten, das kleinstmögliche

Parallelepiped des Punktgitters (d. h. ein solches, welches in seinen Eckpunkten Punkte des Punktgitters E hat) zu wählen, welches dieselbe Symmetriegruppe, welche das Punktgitter E selbst aufweist und ferner, wenn ein rechtwinkliges Parallelepiped dieser Art möglich ist, das kleinste dieser rechtwinkligen Parallelepipede zu wählen. Das letztere ist aber nur in einem Falle erfolgt, nämlich im zweiten Falle O , wo das überhaupt kleinste Parallelepiped des Punktgitters, welches dieselbe Gruppe wie das Punktgitter selbst hat, das charakteristische ist; dieses ist aber nicht rechtwinklig, das entsprechende Bravaische Parallelepiped ist zweimal größer, aber rechtwinklig.

Der Fall H bildet eine Ausnahme. Hier kann es kein Parallelepiped geben, welches dieselbe Symmetrie wie das Punktgitter E aufweist, und das von Bravais gewählte gibt einen Komplex von Punkten von E , welches die Symmetriegruppe H erst aufweist, nachdem es verdreifacht ist.

In den Fällen K, Q, R, O, H ist, wie man sich leicht überzeugt, das Bravaische Parallelepiped durch das Punktgitter E eindeutig gegeben, in den Fällen M und T kann es aber noch verschieden gewählt werden. Es werden weiter Bedingungen gegeben, um auch in diesen Fällen das Bravaische Parallelepiped eindeutig zu wählen.

§ 4. Numerische Angabe des Punktgitters.

1. Die allgemein übliche Methode. Man charakterisiert ein Punktgitter fast immer durch eines seiner Parallelepipede. Man nimmt dabei in der Kristallographie oft nicht ein primitives Parallelepiped des Gitters (d. h. ein einfaches), sondern ein innenzentriertes (welches doppeltes Volumen besitzt) oder flächenzentriertes (viermal größer als das einfache), oder einfach flächenzentriertes (zweimal größer als das einfache). Dieses Parallelepiped wird meistens durch die Angabe der Längen a, β, γ dreier seiner Kanten, welche von einer seiner Ecken ausgehen und der drei Winkel φ, ψ, Θ , welche diese Kanten untereinander bilden, gekennzeichnet. Im ganzen also durch sechs unabhängige Parameter.

2. Positive ternäre quadratische Form. Eine andere Darstellung des Gitters ist jedoch vorteilhafter. Die Charakterisierung eines primitiven Dreiseits des Punktgitters E (d. h. der Figur, welche durch die drei Kanten eines primitiven Parallelepipeds von E gebildet wird, eines solchen, welches Punkte von E nur in seinen Eckpunkten besitzt), wird in bezug auf die »Dimensionen« homogen, wenn man die Quadrate seiner Kantenlängen und für jedes der drei Paare seiner Kanten die Produkte dieser Kanten mit dem Kosinus des von ihnen gebildeten

Winkels angibt. Vektoranalytisch ausgedrückt: alle skalaren Produkte dieser drei Kanten mit sich selbst (d. h. die skalaren Quadrate) und untereinander. Wenn wir diese Kanten als Vektoren betrachten und mit a, b, c bezeichnen, so würde man also die skalaren Quadrate:

$$a = (aa); \quad b = (bb); \quad c = (cc)$$

und Produkte:

$$g = (bc); \quad h = (ca); \quad k = (ab)$$

verwenden.

Wenn x, y, z die Koordinaten eines beliebigen Punktes M des Raumes in bezug auf das Dreiseit a, b, c sind, d. h. M der Endpunkt des Vektors $a \cdot x + b \cdot y + c \cdot z$ ist, so folgt aus den Regeln der skalaren Multiplikation, daß das Quadrat der Länge der Strecke OM gleich:

$$\begin{aligned} \overline{OM}^2 &= (a \cdot x + b \cdot y + c \cdot z)^2 = ax^2 + by^2 + cz^2 \\ &\quad + 2gyz + 2hzx + 2kxy \end{aligned} \quad (1)$$

ist. Man nennt den Ausdruck (1) eine positive, ternäre quadratische Form. Wenn man sagt, daß man ein Punktgitter durch eine solche Form darstellt, so meint man nichts anderes, als daß die Quadrate der Kanten eines seiner primitiven Dreiseite a, b, c und ihre paarweise skalaren Produkte g, h, k sind. Man bezeichnet daher die Form selbst oft einfach mit dem Symbol: $\begin{pmatrix} a, b, c \\ g, h, k \end{pmatrix}$

3. Die Sellingschen Parameter. Noch homogener als diese Parameter sind die von Selling (»Über binäre und ternäre quadratische Formen«, Jb. f. d. r. u. ang. Math. 77, 1874) vorgeschlagenen. Es sei d ein solcher Vektor, daß $a + b + c + d = 0$ ist, d. h. — d sei die innere Diagonale des auf a, b, c konstruierten Parallelepipeds. Die Gesamtheit der vier Vektoren a, b, c, d werden wir »Sellingsches Vierseit« nennen (s. Fig. 4). Je drei der Vektoren des Vierseits bilden ein primitives Dreiseit des Punktgitters und der vierte Vektor vervollständigt dieses Dreiseit zu einem Sellingschen Vierseit. Wenn wir durch a, b, c, d die Quadrate der Längen der Vektoren a, b, c, d und durch g, h, k, l, m, n ihre paarweisen skalaren Produkte (so wie sie in der Figur angegeben sind) bezeichnen, so wird die Summe der Glieder jeder Zeile der Tabelle:

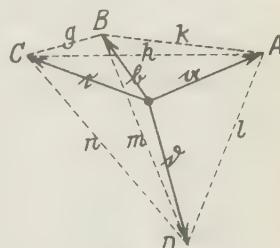


Fig. 4.

	a	b	c	d
a	a	k	h	l
b	k	b	g	m
c	h	g	c	n
d	l	m	n	d

gleich Null. In der Tat ist z. B. l gleich dem Produkte der Projektion des Vektors a auf den Vektor d mit der Länge des Vektors d , d. h. $l = \bar{a}_b \cdot |d|$; analog $m = \bar{b}_b \cdot |d|$; $n = \bar{c}_b \cdot |d|$, woraus folgt: $l + m + n = (\bar{a}_b + \bar{b}_b + \bar{c}_b) \cdot |d|$, oder, wegen $d = -(a + b + c)$, $\bar{a}_b + \bar{b}_b + \bar{c}_b = -|d|$, erhält man $l + m + n = -|d||d| = -d$:

Wir haben also:

$$\begin{aligned} a + k + h + l &= 0; & k + b + g + m &= 0; \\ h + g + c + n &= 0; & l + m + n + d &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Die Parameter a, b, c, g, h, k , welche das primitive Dreiseit a, b, c bestimmen, lassen sich also durch die Parameter g, h, k, l, m, n eindeutig ausdrücken und umgekehrt. Selling selbst nannte diese Parameter »gleichartige Koeffizienten«, wir ziehen aber die Benennung »Sellingsche Parameter« vor. Der Vorzug dieser Parameter gegenüber den Parametern a, b, c, g, h, k , welche man die Gaußschen nennen kann (oder vielleicht richtiger die Lagrangeschen, siehe die Abhandlung »Sur les pyramides triangulaires« Oeuvres de Lagrange T. III) ist der, daß, wenn zwar die Parameter a, b, c, g, h, k auch von einer und derselben Dimension sind (was sie gegenüber den allgemein üblichen Parametern $a, \beta, \gamma; \varphi, \psi, \Theta$ auszeichnet), sie topologisch nicht homogen sind: drei von ihnen sind Quadrate der Kanten, drei andere ihre paarweise skalaren Produkte. Die Sellingschen Parameter sind dagegen auch topologisch vollständig homogen.

Selling wendet für die Bezeichnung des Vierseits das Symbol $(g, h, k)_{l, m, n}$ an und verliert so in seiner Bezeichnung gerade das, nämlich die topologische Homogenität, was er gegenüber Gauß in der Wahl der Parameter gewonnen hat.

4. Die von uns vorgeschlagene Bezeichnung. Wir werden

das Symbol  verwenden, welches gleichsam die Projektion des Tetraeders $ABCD$ von Fig. 4 ist, dessen Eckpunkte den Enden der Vektoren des Vierseits entsprechen. Auf den Kanten dieses symbolischen Tetraeders sind die Größen g, h, k, l, m, n angegeben, d. h. die skalaren Produkte der sechs bezüglichen Paare von Vektoren. Wenn man dieses

Symbol räumlich betrachtet, d. h. keine seiner Projektionen bevorzugt, so ist damit auch die Schreibweise in der Theorie der Punktgitter vollständig homogenisiert.

5. Vergleich der verschiedenen Schreibweisen.

1. Allgemeinübliche: $\alpha, \beta, \gamma; \varphi, \psi, \Theta$ auch in bezug auf die Dimensionen der angewandten Parameter nicht homogen.

2. Schreibweise von Lagrange und Gauß: $\begin{pmatrix} a, b, c \\ g, h, k \end{pmatrix}$ in bezug auf die Dimensionen homogen, aber topologisch inhomogen.

3. Sellingsche Schreibweise: $\begin{pmatrix} g, h, k \\ l, m, n \end{pmatrix}$ die Parameter sind nicht nur in ihren Dimensionen, sondern auch topologisch homogen, nicht aber die Schreibweise.

4. Die hier vorgeschlagene:



Die Parameter und die Schreibweise sind in jeder Hinsicht vollständig homogen, wenn man dieses Symbol räumlich betrachtet.

6. Der Übergang von den anderen Schreibweisen zu der vorgeschlagenen und umgekehrt. Wenn die Parameter $a, \beta, \gamma; \varphi, \psi, \Theta$ gegeben sind, so gelangt man zunächst zu den Lagrange-Gaußschen Parametern durch die Formeln:

$$\begin{aligned} a &= a^2; & b &= \beta^2; & c &= \gamma^2 \\ g &= \beta\gamma \cos \varphi; & h &= \gamma a \cos \psi; & k &= a\beta \cos \Theta \end{aligned}$$

und erhält dann l, m, n aus der Eigenschaft des Symbols , daß die Summe der Indizes, welche auf je dreien, in einer Ecke des Symbols zusammentreffenden Kanten und in der Ecke selbst stehen, gleich Null ist (s. 3 dieses §), so daß $l = -a - h - k; m = -b - g - k; n = -c - g - h$. Man bemerkt, daß die Schreibweise

der Schreibweise $\begin{pmatrix} a, b, c \\ g, h, k \end{pmatrix}$ durchaus äquivalent ist.

Wenn umgekehrt das Symbol gegeben ist, so berechnen wir zuerst aus der angegebenen Eigenschaft a, b, c und haben dadurch die

Schreibweise von Lagrange-Gauß $\begin{pmatrix} a, b, c \\ g, h, k \end{pmatrix}$, um hieraus $a, \beta, \gamma; \varphi, \psi, \Theta$ nach den Formeln:

$$\alpha = \sqrt{a}; \quad \beta = \sqrt{b}; \quad \gamma = \sqrt{c};$$

$$\cos \varphi = \frac{g}{\sqrt{bc}}; \quad \cos \psi = \frac{h}{\sqrt{ca}}; \quad \cos \Theta = \frac{k}{\sqrt{ab}}$$

zu erhalten.

§ 5. Die Reduktionstheorie.

1. Das reduzierte Vierseit. Im allgemeinen Falle (s. 11, § 1) ist der Voronoische Bereich eines Punktgitters ein V_1 , er hat acht sechseckige Flächen. Wir betrachten (Fig. 5) vier von diesen Flächen, welche paarweise nicht aneinanderstoßen und bezeichnen mit A, B, C, D die Mittelpunkte derjenigen vier V_1 , welche mit diesen Flächen an das betrachtete V_1 angrenzen. Die Vektoren OA, OB, OC, OD bilden gerade ein Sellingsches (primitives) Vierseit des Punktgitters E .

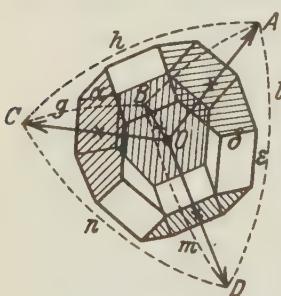


Fig. 5.

Ein mit dem Voronoischen Bereich V_1 des Punktgitters E derart verknüpftes Vierseit werden wir reduziert nennen. Es ist evident, daß, wenn wir das zu ihm bezüglich O symmetrische Vierseit (welches analog mit den vier anderen sechseckigen Flächen von V_1 verbunden ist) nicht besonders zählen, es im Falle I in einem E nur ein einziges reduziertes Sellingsches Vierseit gibt.

Jedes nicht primitive Punktgitter E (d. h. wenn sein V ein V_{II}, V_{III}, V_{IV} oder V_V ist) kann (wie in 11, § 1 gezeigt wurde) als Grenzfall eines primitiven angesehen werden. Wir werden in diesen Fällen solche Sellingsche Vierseite dieses E als reduziert betrachten, in welche sich die reduzierten Vierseite derjenigen primitiven Gitter, für welche das E ein Grenzfall ist, transformieren.

2. Alle Parameter g, h, k, l, m, n des reduzierten Vierseits sind negativ oder gleich Null. In der Tat, welche Bedeutung hat z. B. der Parameter l ? Setzen wir zunächst voraus, daß das Punktgitter E primitiv ist. Der Winkel φ zwischen OA und OD (s. Fig. 5 und 6) ist stumpf, weil die Projektion der Zone mit der Kante δ auf eine zu dieser Kante senkrechte Ebene ein Sechseck ist, welches sich in einen Kreis einschreiben läßt. Der Winkel HKL ist spitz, weil er über dem Diameter HL liegt und

seine Spitze K außerhalb des Kreises liegt. Der Winkel φ vervollständigt aber diesen Winkel zu 180° , weil OA und OD senkrecht auf HK und LK stehen. Es ist also für ein primitives V_1 : $l = \overline{OA} \cdot \overline{OD} \cdot \cos \varphi < 0$. Aus ganz analogen Gründen sind auch die anderen Parameter negativ. Im Falle eines nicht primitiven V sind einer oder einige von diesen Parametern gleich Null.

3. Variation der Zone. Betrachten wir eine homogene Dilatation oder

Kontraktion von E längs der Richtung einer Kante einer Zone von V_E . Solange diese Kante nicht Null wird, bleibt diese Zone geschlossen (s. 4 § 1), und die ganze von dieser Zone ausgehende Schichtenkonstruktion des V_E bleibt erhalten. Die Projektion dieser Zone auf eine zu der Zonenkante senkrechte Ebene ändert sich bei einer solchen Transformation nicht. Die Projektion der Flächen der Kalotte bleibt ebenfalls unverändert, weil man bei einer solchen Transformation keine seitliche Verschiebung der Schicht I in bezug auf die Schicht O erhält. V_E ändert sich also nur metrisch, nicht aber topologisch, und seine Flächen bleiben mit denselben Punkten von E verbunden (in dem Sinne, daß dieselben Punkte von E die Mittelpunkte derjenigen V_E bleiben, welche längs dieser Flächen an das betrachtete V_E grenzen). Wir werden eine solche Dilatation oder Kontraktion von E längs der Kanten einer Zone von V_E , bei welcher die Kanten dieser Zone nicht Null werden, eine »Variation der Zone« nennen. Wir fragen, was bei einer solchen Variation von E mit den Parametern g, h, k, l, m, n geschieht. Es werde z. B. eine Variation der Zone mit der Kante ε (s. Fig. 5) ausgeführt, d. h. eine Dilatation oder Kontraktion des E senkrecht zu der Ebene des Punktnetzes OB . Der Parameter g wird augenscheinlich dabei nicht geändert. Die Parameter h, k, m, n , d. h. die skalaren Produkte der Vektoren OA oder OD mit den Vektoren OB oder OC werden ebenfalls nicht geändert, weil bei einer solchen Transformation die Projektionen von OA und OD auf die Vektoren OB und OC sich nicht ändern. Bei der Variation der Zone mit der Kante ε wird sich also nur der Parameter l ändern. Umgekehrt wird sich bei einer Änderung des Parameters l allein die beschriebene Variation der Zone ergeben, weil dabei (wie man aus den Formeln in 3, § 4 sieht) die Längen der Vektoren OB und OC , der Winkel zwischen ihnen, weil g konstant bleibt, die Projektionen von OA und OD auf OB

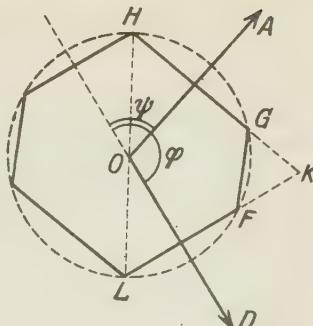


Fig. 6.

und OC , weil h, k, m, n konstant bleiben, nicht geändert werden, die Punkte A und D also auf denselben Perpendikeln zu der Ebene $OB'C$ bleiben. Bei welchem Werte von l wird die Kante ε gleich Null werden? Um dies zu entscheiden, betrachten wir die Zone mit der Kante δ , welche jene mit der Kante ε kreuzt. Wenn ε gleich Null wird, fällt in der parallelogrammatischen Fläche $\varepsilon\delta$ von V die Kante δ mit ihrer Gegenkante zusammen, und die Projektion der Zone l , d. h. der Zone mit der Kante δ (s. Fig. 5) wird aus einem Sechseck zu einem Rechteck; der Winkel AOD wird dann ein rechter. Dem Nullwerden der Zonenkante bei Variation der Zone entspricht also das Nullwerden des dieser Zone zugehörigen Parameters und umgekehrt.

4. Die reduzierten Vierseite der nicht primitiven Punktgitter. Untersuchen wir jetzt, welche Lage das reduzierte Vierseit in Bezug auf den Voronoischen Bereich in einem nicht primitiven Punktgitter E haben kann. Es genügt für den Zweck, ein V_I zu wählen und auf alle möglichen Arten seine Zonen so zu variiieren, daß die Kanten der verschiedenen Zonen gleich Null werden. Man erhält so die Symbole:



bei welchen nur diejenigen Parameter bezeichnet sind, welche Null sind und entsprechend die Voronoischen Bereiche:

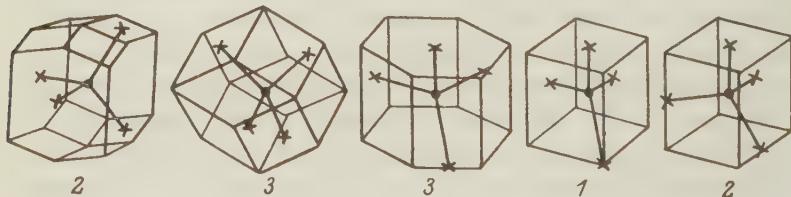


Fig. 7.

Das Vierseit, welches bei V_I durch die Mittelpunkte der erwähnten vier sechseckigen Flächen ging, wird bei diesem V eine Lage haben, wie sie in Fig. 7 angegeben ist. Im Falle V_{II} kann es zwei verschiedene Paare einander bezüglich O symmetrischer Vierseite geben, entsprechend den zwei in bezug auf die Kalotte verschiedenen Paaren von anliegenden sechseckigen Flächen. Im Falle V_{III} kann es drei verschiedene Paare einander nach O symmetrischer Vierseite geben, entsprechend den drei Paaren entgegengesetzter quaternärer Ecken von V_{III} . Im Falle V_{IV} kann es ebenfalls drei verschiedene Vierseite geben, entsprechend den drei verschiedenen

Seiten der Grundfläche. Obwohl alle diese Vierseite metrisch verschieden sein können, sind sie topologisch gleich mit den entsprechenden V verbunden, was der Gleichheit der oben geschriebenen Symbolen entspricht.

Im Falle V_V gibt es zwei topologisch verschiedene mit dem V_V verbundene reduzierte Vierseite (s. Fig. 7), und es gibt im ersten Falle vier Paare einander in bezug auf O symmetrische Vierseite, die aber unter sich alle gleich sind, und im zweiten Falle sechs Paare, von welchen die drei ersten von den drei anderen verschieden sein können.

5. Theorem: »Sechs beliebige Zahlen g, h, k, l, m, n , von welchen keine positiv ist und von denen entweder keine gleich Null ist oder aber eine, zwei oder drei gleich Null sind, wie es den in 4. angegebenen Symbolen entspricht, können als reduzierte Parameter eines Punktgitters E betrachtet werden«. Beweis: Die Kombination des Würfels mit einem regulären Oktaeder, bei welcher der Würfel die Kanten des Oktaeders im Drittel schneidet (siehe die erste Abb. auf der Fig. 11), ist ein Polyeder, welches durch reguläre Sechsecke und Quadrate begrenzt wird; es ist, wie leicht einzusehen (oder auch aus 12 § 1), ein V für das zentrierte kubische Gitter. Das diesem V_{IK} entsprechend reduzierte Vierseit hat $g_0 = h_0 = k_0 = l_0 = m_0 = n_0$, weil alle seine Kanten und alle Winkel einander gleich sind. Führen wir zuerst eine solche Variation der ersten Zone aus, bei welcher der erste Parameter gleich g wird, dann eine solche Variation der zweiten Zone, bei welcher der zweite Parameter gleich h wird usw., so erhalten wir ein V_I , bei dem das reduzierte Vierseit eben die gewünschten Werte g, h, k, l, m, n hat.

Folgerung. Es folgt daraus, daß, wenn bei einem Sellingschen Vierseit eines E alle sechs Parameter ≤ 0 sind, dieses ein reduziertes Vierseit des obigen Punktgitters ist.

6. Ein geometrischer Satz über reduzierte Parameter.

Theorem: »Der absolute Wert eines reduzierten Parameters ist gleich dem Produkt der Kantenlänge der diesem Parameter entsprechenden Zone mit der Höhe der entsprechenden Schicht«.

Beweis: Betrachten wir z. B. die Kante a derselben Zone, welcher die Kante δ angehört (s. Fig. 5). Es seien die Koordinaten ihrer Endpunkte in bezug auf das Dreiseit $a, b, c (\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}), (\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta})$. Im ersten derselben stoßen die V zusammen, deren Mittelpunkte die Koordinaten $(0, 0, 0); (0, 1, 1); (0, 1, 0); (1, 1, 1)$ haben, d.h. er ist gleich weit von diesen vier Punkten entfernt. Der zweite Endpunkt ist gleich weit entfernt von den Punkten $(0, 0, 0); (0, 1, 1); (0, 0, 1)$ und $(1, 1, 1)$. Wenn f die dem

Dreiseit a, b, c entsprechende ternäre quadratische Form ist (s. 2, § 4), so ist das Quadrat der Entfernung d zwischen zwei Punkten, deren Koordinaten in Bezug auf a, b, c ($\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$) und ($\bar{\bar{x}}, \bar{\bar{y}}, \bar{\bar{z}}$) sind, gleich: $d^2 = f(\bar{x} - \bar{\bar{x}}, \bar{y} - \bar{\bar{y}}, \bar{z} - \bar{\bar{z}})$ was man auch so schreiben kann:

$$d^2 = f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) - \bar{x} \cdot \frac{\partial f}{\partial \bar{x}} - \bar{y} \cdot \frac{\partial f}{\partial \bar{y}} - \bar{z} \cdot \frac{\partial f}{\partial \bar{z}} + f(\bar{\bar{x}}, \bar{\bar{y}}, \bar{\bar{z}}).$$

Wenn wir die Bedingung schreiben, daß der Punkt (ξ, η, ζ) von den erwähnten vier Punkten gleich entfernt ist, bekommen wir:

$$\frac{\partial f}{\partial \xi} = a + 2h + 2k; \quad \frac{\partial f}{\partial \eta} = b; \quad \frac{\partial f}{\partial \zeta} = c + 2g \quad (1)$$

und die analogen Gleichungen für den Punkt ($\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$) geben:

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{\xi}} = a + 2h + 2k; \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{\eta}} = b + 2g; \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{\zeta}} = c. \quad (2)$$

Wir haben aber $a^2 = f(\xi - \bar{\xi}, \eta - \bar{\eta}, \zeta - \bar{\zeta})$, oder nach der Euler-schen Formel

$$a^2 = \frac{1}{2} \cdot \left[(\xi - \bar{\xi}) \cdot \frac{\partial f}{\partial (\xi - \bar{\xi})} + (\eta - \bar{\eta}) \cdot \frac{\partial f}{\partial (\eta - \bar{\eta})} + (\zeta - \bar{\zeta}) \cdot \frac{\partial f}{\partial (\zeta - \bar{\zeta})} \right]$$

oder

$$a^2 = \frac{1}{2} \cdot \left[(\xi - \bar{\xi}) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} - \frac{\partial f}{\partial \bar{\xi}} \right) + (\eta - \bar{\eta}) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} - \frac{\partial f}{\partial \bar{\eta}} \right) + (\zeta - \bar{\zeta}) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \zeta} - \frac{\partial f}{\partial \bar{\zeta}} \right) \right]$$

Wenn man hier die Differentialquotienten aus (1) und (2) einsetzt, so erhält man nach einigen Kürzungen:

$$a^2 = g \cdot (\bar{\eta} - \eta + \bar{\zeta} - \zeta). \quad (3)$$

Wenn man andererseits aus den Gleichungen (1) die Gleichungen (2) subtrahiert, erhält man das System:

$$\begin{aligned} a \cdot (\xi - \bar{\xi}) + k \cdot (\eta - \bar{\eta}) + h \cdot (\zeta - \bar{\zeta}) &= 0 \\ k \cdot (\xi - \bar{\xi}) + b \cdot (\eta - \bar{\eta}) + g \cdot (\zeta - \bar{\zeta}) &= g \\ h \cdot (\xi - \bar{\xi}) + g \cdot (\eta - \bar{\eta}) + c \cdot (\zeta - \bar{\zeta}) &= -g. \end{aligned} \quad \left. \right\}$$

Wenn man aus diesen Gleichungen $\bar{\eta} - \eta$ und $\bar{\zeta} - \zeta$ bestimmt und in (3) einsetzt, so erhält man:

$$a^2 = \frac{g^2 \cdot \begin{vmatrix} a & l \\ l & d \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a & k & h \\ k & b & g \\ h & g & c \end{vmatrix}}.$$

Der Absolutwert der im Nenner stehenden Determinante ist aber, wie man sogleich aus den Eigenschaften der skalaren Produkte sieht, gleich dem Quadrat des auf a, b, c konstruierten Parallelepipeds, welches dem Parallelepiped auf a, b, d dem Volumen nach gleich ist, und die Determinante im Zähler ist gleich dem Quadrate des Flächeninhalts des auf a, d konstruierten Parallelogramms; der Absolutwert des Quotienten dieser Determinanten ist also gleich dem Quadrate der Höhe h des Parallelepipeds a, b, d in bezug auf seine Grundfläche a, b , d. h. gleich der »Dicke« der zonalen Schicht des Punktgitters E , welche der Kante a entspricht (d. h. der Entfernung zwischen der Ebene des Punktnetzes OAD und der Ebene des hierzu nächsten parallelen Punktnetzes von E). Wir haben demnach:

$$|g| = a \cdot h.$$

Folgerung. Aus diesem Theorem folgt, daß zwei Systeme von reduzierten Parametern, welche zwei verschiedenen reduzierten Vierseiten ein und desselben nicht primitiven Punktgitters E entsprechen, aus denselben Zahlen bestehen, und nur ihre gegenseitige Lage auf den Kanten unseres Symbols verschieden sein kann. Dieser unerwartete Umstand, welchen bereits Selling entdeckt hat, wird erst nach dem eben bewiesenen Theorem vollständig klar, weil die Produkte $a \cdot h$ von der Wahl des reduzierten Vierseits unabhängig sind und nur von dem V_E selbst abhängen und gleichsam die »Entwicklungen« der verschiedenen Zonen von V_E charakterisieren.

7. Das Reduktionsverfahren. Wenn ein Punktgitter E durch ein solches Sellingsches Vierseit gegeben ist, bei welchem eine oder einige von den Zahlen g, h, k, l, m, n positiv sind, d. h. das Vierseit nicht reduziert ist, so kann man von dem gegebenen Vierseit a, b, c, d zu einem anderen übergehen, bei welchem die Summe $\Sigma = a + b + c + d$ kleiner ist, als bei dem gegebenen. Es sei z. B. $g > 0$. Wir ersetzen dann (s. Fig. 8) das Vierseit a, b, c, d durch das Vierseit $c, -b, a+b, d+b$, d. h. mit anderen Worten, wir ersetzen einfach den spitzen Winkel b, c durch den zu ihm angrenzenden Winkel $-b, c$, welcher sicher stumpf ist, und addieren zu den beiden anderen Vektoren, a, d , welche nicht am Winkel b, c lagen, je den Vektor b , um wieder die Vektorsumme Null, d. h. ein Sellingsches Vierseit, zu erhalten. Wir haben dann $(c)^2 + (b)^2 + (a+b)^2 + (d+b)^2 = a^2 + b^2 + c^2 + d^2 + 2b(a+b+d)$

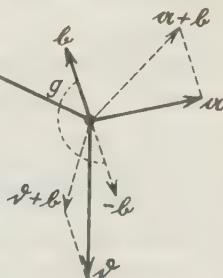
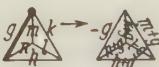


Fig. 8.

$= a^2 + b^2 + c^2 + d^2 + 2b(-c) = a + b + c + d - 2g$, d. h. die Σ des neuen Vierseits ist um $2g$ kleiner geworden. Wenn das neue Vierseit immer noch einen positiven Parameter hat, so machen wir eine zweite analoge Transformation usw. Nach einer begrenzten Anzahl solcher Schritte erhalten wir schließlich immer ein Vierseit, bei welchem alle Parameter g, h, k, l, m, n negativ oder Null sind, weil alle Quadrupel von Punkten, für welche $a^2 + b^2 + c^2 + d^2 < \Sigma$ ist, im Inneren einer Kugel mit dem Halbmesser $\sqrt{\Sigma}$ und dem Mittelpunkte im Punkte 0 liegen; es kann im Punktgitter E also nur eine begrenzte Anzahl von verschiedenen solchen Quadrupeln geben. Die bei den aufeinanderfolgenden Transformationen erhaltenen Quadrupel sind aber alle verschieden, da die ihnen entsprechende Summe $a^2 + b^2 + c^2 + d^2$ immer kleiner wird. Wenn wir dies alles in unser Symbol übertragen, erhalten wir die folgende praktische Regel:

Man nimmt einen beliebigen positiven Parameter des Symbols, subtrahiert ihn von dem Parameter, welcher auf der ihm gegenüberliegenden Kante des Symbols steht (das Symbol stets räumlich aufgefaßt), addiert ihn zu den Parametern, welche auf den vier anderen Kanten stehen, vertauscht die so erhaltenen Parameter in einem der Paare von Kanten, die an den Kantenenden des positiven Parameters zusammenstoßen (es ist gleichgültig, bei welchem Paar dies erfolgt), und ändert das Vorzeichen des betrachteten Parameters.

Das ist der erste Schritt des Reduktionsverfahrens. Im Symbol

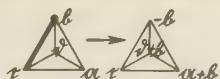
ist, wenn z. B. $g > 0$  Es ist vorteilhaft (wie es

hier geschehen) die Kante im zu transformierenden Symbol des betrachteten positiven Parameters fett zu ziehen und dasjenige seiner Enden, in dem sich die Kanten, welche man permutiert, treffen, durch einen Punkt zu markieren. Man wiederholt diese Transformationen, bis endlich ein Symbol auftritt, welches keine positiven Parameter mehr aufweist. Dieses Symbol ist reduziert.

Was die Vektoren a, b, c, d selbst betrifft, so ist für sie die entsprechende Transformation die folgende:

man addiere den Vektor, welcher an der mit dem Punkte markierten Ecke des Symbols steht, zu den Vektoren, welche nicht der stark gezogenen Kante angehören und ändere dessen eigenes Vorzeichen.

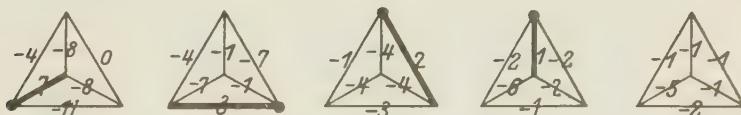
In Symbolen, entsprechend dem vorigen Beispiele:



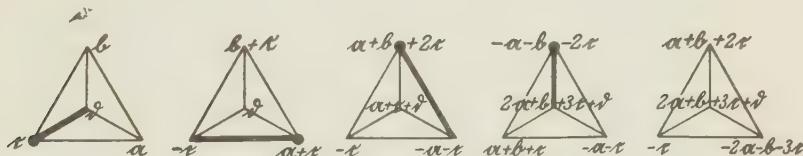
Es ist vorteilhaft, erst die Reduktion des Symbols auszuführen und dann getrennt die entsprechende Transformation der Vektoren vorzunehmen.

Beispiel:

für das Symbol



für die Vektoren



Das ist der mittelst unseres Symbols rechnerisch durchgeführte Reduktionsalgorithmus; man muß bemerken: 1. daß der Reduktionsprozeß ganz mechanisch verläuft und 2. daß zumeist nur die in der ersten Zeile ausgeführte Rechnung nötig ist, weil es sich öfters um die Berechnung des reduzierten Symbols als um die Transformation der Vektoren handelt.

Im letzten Paragraph wird diese Methode in eine graphische umgeformt; dann läßt sich die Reduktion in einfachster Weise durch die allbekannte Zonenentwicklung mittels des Wulffschen Netzes ausführen.

§ 6. Die 24 Symmetriesorten der Punktgitter und ihre Verwertung für strukturtheoretische Rechnungen.

1. Definition. Wir werden zwei Punktgitter zu ein und derselben »Symmetriesorte« rechnen, wenn: 1. ihre Voronoischen Bereiche zu ein und demselben der möglichen fünf Typen gehören, 2. sie ein und dieselbe der sieben Symmetriegruppen besitzen und 3. außerdem die Elemente der Symmetrie in den beiden Punktgittern in bezug auf ihre Voronoischen Bereiche topologisch identisch liegen.

2. Es kann nur 24 Symmetriesorten von Punktgittern geben. Auf der Fig. 11 sind alle möglichen Symmetriesorten der V dargestellt. Für V_I , V_{III} , V_{IV} und V_V sind sie direkt aus der Tafel II entnommen und für V_{II} aus der Tatsache abgeleitet, daß V_{II} eine ausgezeichnete Zone hat (nämlich diejenige, welche aus den sechseckigen Flächen besteht); denn jede Symmetrietransformation des V_{II} transformiert diese Zone in sich selbst. Man kann also alle Symmetriesorten von V_{II} mit Hilfe der Projektion von V_{II} längs dieser Zone finden. Wenn diese Projektion ein Quadrat ist, haben wir die Fälle:

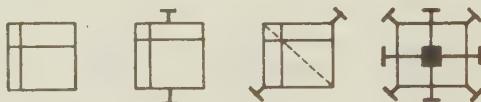


Fig. 9.

ist sie dagegen ein Rechteck, so bestehen die Möglichkeiten:



Fig. 10.

man erhält so im ganzen fünf verschiedene Symmetriesorten von V_{II} .

3. Alle 24 dargestellten Symmetriesorten können in der Tat auftreten und unterscheiden sich durch einfache Gleichheiten oder Ungleichheiten unter den einzelnen Sellingschen Parametern. Untersuchen wir jetzt, welche von den Parametern g , h , k , l , m , n zu erfüllende Bedingungen für das Auftreten jeder der 24 Sorten notwendig und hinreichend sind.

Eine Symmetrie des V kann zwei Zonen von V ineinander überführen. In einem solchen Falle müssen augenscheinlich die diesen Zonen entsprechenden Parameter identisch sein. Neben jedem von den 24 V der Fig. 11

steht ein Symbol

auf dessen Kanten durch ein und dieselbe Anzahl von Strichen diejenigen Parameter angegeben sind, welche wegen dieser Symmetrien einander gleich sind. Man muß diese Zeichen so verstehen, daß, wenn auf zwei Kanten verschiedene Anzahlen von Strichen stehen, die zugehörigen Parameter verschieden sind; wenn dagegen auf den Kanten keine Striche stehen, so muß man nachprüfen, ob die diesen Kanten entsprechenden Parameter nicht derart sind, daß V in eine höhere Symmetriegruppe fällt.

	I	II	III	IV	V
K					
Q					
R					
O					
M					
T					
H					

Fig. 41. Die 24 Sorten der Punktgitter.

[Bemerkung. In den Fällen O_{III} , O_{IV} , M_{II_2} , M_{III} und im Falle V sind nicht alle reduzierten Vierseite in bezug auf die Symmetrieelemente identisch gelegen; es werden in diesen Fällen, außer den in der Tafel III angegebenen reduzierten Symbolen entsprechend noch die Symbole:



erhalten, welche durch die bei ihnen durch die unterstrichene Kante und Ecke angezeigte Transformation in die Symbole



der Fig. 11 übergeführt werden.]

Es ist sehr bemerkenswert, daß die entsprechenden Gleichheiten unter den Parametern für die Zuordnung der V zu den entsprechenden Symmetriesorten (oder zu den sie enthaltenden höheren Symmetriesorten, wenn die nicht angestrichenen Kanten des Symbols noch weiter entsprechende Gleichheiten aufweisen) nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend sind. Außer der direkten Bestätigung dieses Umstandes für jeden einzelnen der 24 Fälle habe ich leider keinen natürlichen allgemeinen Grund für diesen Umstand gefunden.

Die direkte Bestätigung geht so vor sich: es sei z. B. V_{IO} vorhanden,

neben dem das Symbol steht. Wenn den nicht gestrichenen

Kanten ebensolche Parameterwerte entsprächen, wie den gestrichenen, so hätten wir V_{IK} (s. 5, § 5). Wenn ihnen mit den gestrichenen nicht gleiche, aber unter sich gleiche Parameter entsprächen, so würde V_{IQ} vorliegen, weil man ein solches V aus V_{IK} erhalten kann durch gleiche Dilatationen oder Kontraktionen des E längs zweier, sich in einer quadratischen Fläche kreuzender Zonen. Wenn sie aber untereinander nicht gleich und auch von den vier anderen Parametern verschieden wären, so hätte man eine Dilatation oder Kontraktion einer Zone eines solchen V_{IQ} erhalten, welche durch die quadratische Fläche geht, d. h. parallel zu der Diagonale der quadratischen Grundfläche des quadratischen Prismas, welches das charakteristische Parallelepiped von V_{IQ} ist, und man würde so V_{IO} erhalten. Wenn aber einer dieser beiden Parameter einem der vier anderen gleich wäre, so würde man doch V_{IO} erhalten,

weil O eine Untergruppe nur von K und Q ist, und die für K und Q notwendigen Gleichheiten nicht existieren würden.

Die äußerste Einfachheit der für die Zuordnung des V zu jeder der 24 Sorten (und diese 24 Sorten sind wesentlich, weil dies die 24 verschiedenen Arten des möglichen Zusammenhangs zwischen dem reduzierten Element und den Symmetrieelementen des Punktgitters sind), welche in der bloßen Idendität einzelner der Parameter besteht, unterstreichen noch einmal die Vortrefflichkeit der Wahl dieser Parameter durch Selling.

4. Erste Verwendung der Fig. 11. Wenn wir röntgenanalytisch oder anderswie die Winkel und Kanten eines primitiven Dreiseits des Translationsgitters des zu untersuchenden Kristalls erhalten haben,

so finden wir nach 6, § 4 das Symbol  dieses Gitters. Man reduziere

es durch die Methode, welche in 7, § 5 gegeben ist (was in 5—10 Minuten möglich ist) und hat dann das reduzierte Symbol des Gitters. Nach der Anzahl und der Lage (man denke sich das Symbol immer räumlich; in

dieser Hinsicht sind z. B.  und 

man die Kolonne der Tafel III, und nach den gegenseitigen Gleichheiten der Parameter den Platz von V in der Kolonne. Das gegebene Symbol ist z. B. O_{III} . Wenn man so das Symbol des Kristalls in der Fig. 11 gefunden hat, so liest man gleich aus der Zeile ab: 1. welchem der sieben Kristallsysteme K, Q, R, O, M, T, H der Kristall angehört, und nach dem kleinen beigefügten Zeichen sieht man aus der Fig. 11 zudem 2. welches Bravaïsche Parallelepiped er besitzt. Das eingezzeichnete Polyeder aber ist der Voronoïsche Bereich des Translationsgitters des Kristalls und hat nur ein rein mathematisches Interesse. Wenn man aber nicht das Punktgitter des Kristalls selbst, sondern sein polares Gitter reduziert und das polare reduzierte Symbol erhält, oder dieses Symbol nach der Regel des III. Anhangs aus dem reduzierten Symbol des gegebenen Gitters berechnet, so gibt das in derselben Fig. 11, aber diesem reduzierten Symbol entsprechende gefundene Polyeder den idealen Kristallhabitus (s. 2. Anhang III) des untersuchten Kristalles.

5. Verwendung der Fig. 12. Nach der Fig. 12 kann man direkt die Größen der Kanten und Winkel des Bravaïsschen Parallelepipeds ablesen. Diese Tafel gibt den Voronoïschen Bereich des gegebenen Gitters und sein Bravaïssches Parallelepiped, dessen Kanten und Winkel

durch die Parameter g, h, k, l, m, n des beigefügten reduzierten Symbols dieses Gitters angegeben sind.

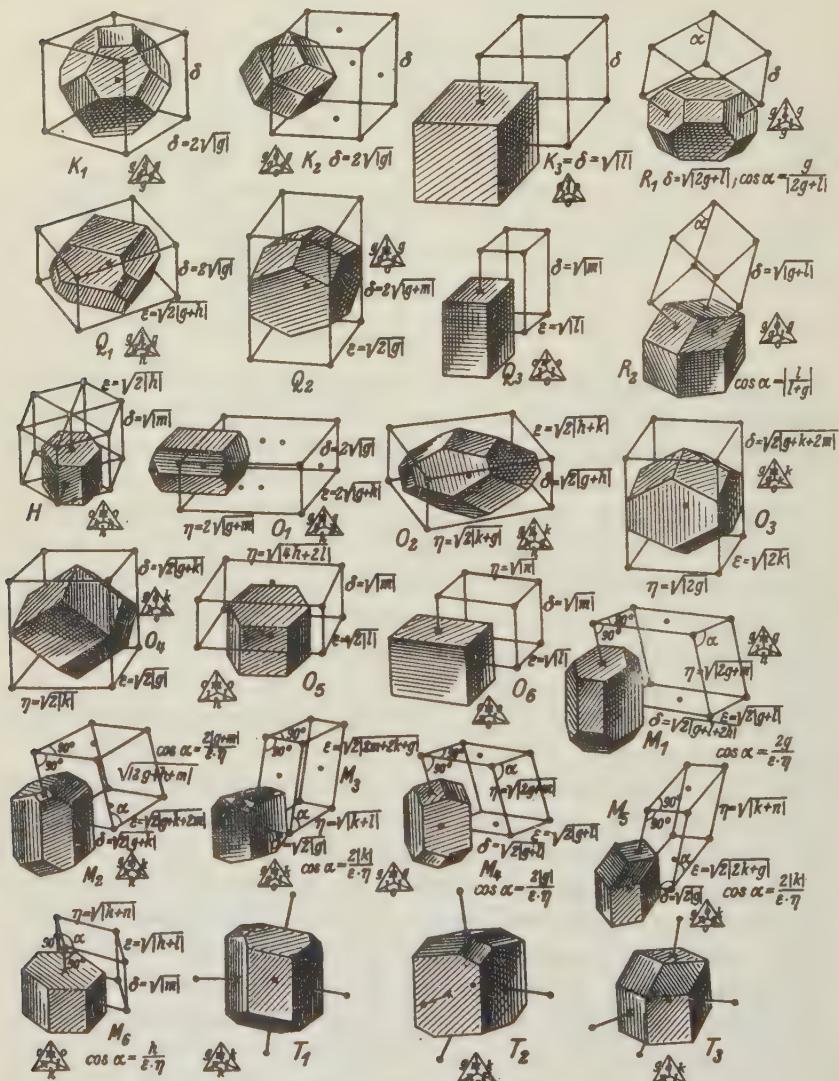


Fig. 12. Tabelle für die Berechnung der Bravaischen Parallelepipede.

6. Die Tafel V gibt den idealen Kristallhabitus (s. 2 Anhang III), seine »richtige« Aufstellung und entsprechend seine richtige Indizierung.

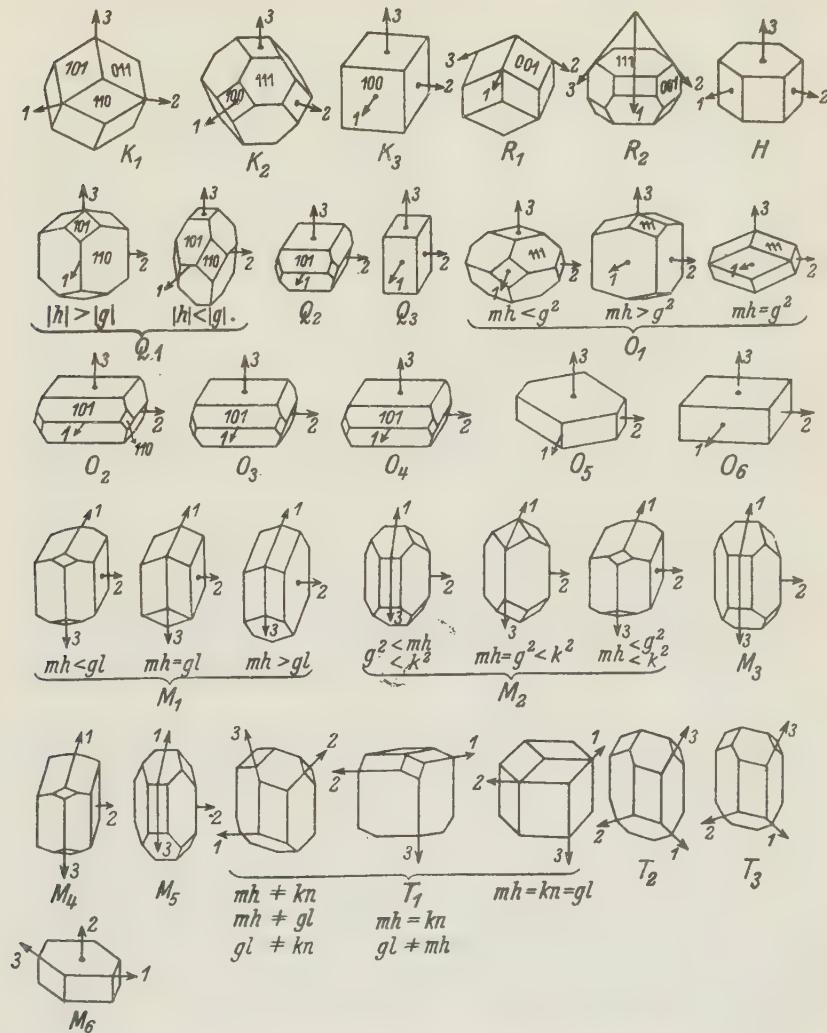


Fig. 13. Die 33 Untersorten des idealen Kristallhabitus.

Man suche erst in der Fig. 11, zu welcher Sorte das Translationsgitter des Kristalls gehört, dann in der Fig. 12 das zugehörige Zeichen, z. B. M_3 oder K_1 ; dann findet man in Fig. 13 den entsprechenden idealen Kristallhabitus. (Ich muß hier bemerken, daß ich die Fig. 13 in einer

vorläufigen Form publiziere; denn sie ist noch eingehend zu verifizieren und zu prüfen, ob die in ihr gemachte Wahl der kristallographischen Achsen für die Praxis annehmbar ist. Mein Freund, Prof. Paduroff, beschäftigt sich jetzt mit dieser Arbeit.)

Es sind in der Fig. 13 33 Polyeder gezeichnet, welche alle zwar nur aus den 24 Polyedern der Fig. 11 bestehen, aber einige von ihnen wiederholt enthalten. Der Grund dafür ist, daß man einerseits das Bravais-sche Parallelepiped oder (was mit ihm in einfachem Zusammenhange steht) die kristallographischen Konstanten der gewählten Kristallachsen berechnen muß, welche Rechnung sich entsprechend den 24 Sorten der reduzierten Symbole des Translationsgitters des Kristalls gestaltet, andererseits man aber die Sorte des idealen Kristallhabitus zu bestimmen hat, welche entsprechend den 24 Sorten der reduzierten Symbole des polaren Gitters ausfällt. Wenn zwei gegebene Gitter so sind, daß ihre Sorten zusammenfallen und auch die Sorten der zu ihnen polaren Gitter zusammenfallen (sie können aber verschieden von der Sorte des gegebenen Gitters sein), so werden wir zwei solche Gitter zu einer und derselben »Untersorte« rechnen. Die Zahl 33 ist also einfach die Zahl der Untertypen. Wenn wir festgesetzt haben, die Sorten des Translationsgitters des Kristalls und nicht die des polaren Gitters der Klassifikation zugrunde zu legen, so geschah dies deshalb, weil die kristallographischen Konstanten Quadratwurzeln aus Ausdrücken vom ersten Grade in den Parametern des Kristallgitters und vom zweiten Grade in den Parameter des polaren Gitters sind.

Was die Wahl der Kristallachsen betrifft, so ist sie bei den Systemen K, Q, O, R, H die übliche; bei M haben wir die zweite Achse, wie üblich, nach der binären Symmetriearchse gerichtet, was aber die Achsen 1 und 3 betrifft, so haben wir sie in jeder der zehn monoklinen Untertypen entsprechend dem idealen Kristallhabitus so gewählt, daß sie den üblichen in einer möglichst großen Anzahl von Fällen entsprechen. In den fünf triklinen Untertypen schlagen wir solche Achsen vor, welche eines der Dreiseite des reduzierten Sellingschen Vierseits des Translationsgitters des Kristalls bilden¹⁾.

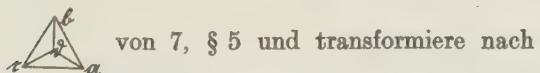
1) Ich werde die wichtige Frage nach dem Zusammenhang des idealen Kristallhabitus (seiner Kanten) im monoklinen Falle und dem monoklinen Bravais-schen Parallelepiped in meiner nächsten Arbeit in Detail auseinandersetzen.

§ 7. Graphische Reduktion mittels der Zonenentwicklung.

1. Es ist sehr bemerkenswert, daß die altbekannte Zonenentwicklung, welche man z. B. sehr gut graphisch mittels des Wulfschen Netzes durchführt, so verwendet werden kann, daß sie denselben Reduktionsalgorithmus durchzuführen erlaubt, welcher in 7, § 5 auseinandergesetzt wurde.

2. Zusammenhang zwischen dem »Vierpunktner« $(1, 0, 0); (0, 1, 0); (0, 0, 1); (1, 1, 1)$ der stereographischen Projektion und dem Sellingschen Vierseit des polaren Gitters. Wenn die drei Koordinatenflächen $(1, 0, 0); (0, 1, 0); (0, 0, 1)$ und die Einheitsfläche $(1, 1, 1)$ des Kristalls so gewählt sind, daß sie ein primitives Tetraeder des Translationsgitters des Kristalls bilden, so ist das Quadrupel der Vektoren, welche zu diesen Flächen senkrecht stehen und die Summe Null geben, das Sellingsche Vierseit des polaren Gitters oder demselben proportional, weil die Richtungen der Vektoren eines Sellingschen Vierseits dieses Vierseit bis auf seine absolute Größe bestimmen. Jeder »primitive« Vierpunktner der stereographischen Projektion des Kristalls gibt uns also ein Sellingsches Vierseit des zum Kristallgitter polaren Gitters.

3. Übertragung des Reduktionsalgorithmus von 7, § 5 auf den Vierpunktner. Es sei A, B, C, D der Vierpunktner (s. Fig. 14), wo D die Projektion des dem Punkte $(1, 1, 1)$ diametralen Punktes der Kugel ist, wenn der Punkt $(1, 1, 1)$ selbst auf der unteren Halbkugel liegt. Man nehme dann die Punkte A, B, C, D für die Vektoren a, b, c, d des Vektorensymbols



von 7, § 5 und transformiere nach

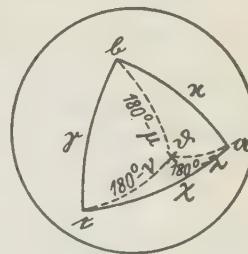


Fig. 14.

der dort für die Vektoren gegebenen Regel, bis endlich ein Vierpunktner erhalten wird,

sei welchem keiner der sechs Winkel zwischen den »Vektoren« A, B, C, D spitz wird. Man hat auf jedem Schritte nur immer zwei Additionen von Vektoren zu machen und einen Vektor durch den ihm entgegengesetzten zu ersetzen. Man weiß aber, daß die Addition der Vektoren des polaren Gitters auf die »Addition« der Punkte der stereographischen Projektion hinausläuft im Sinne der Addition ihrer Miller-schen Symbole, wie es gut bekannt ist. Wenn endlich der reduzierte

Vierpunktner erhalten wurde und  sein Symbol ist, wo mit den

griechischen Buchstaben $\gamma, \chi, \varkappa, \lambda, \mu, \nu$ die sechs Winkel zwischen seinen »Punkten«, d. h. zwischen den Vektoren des reduzierten polaren Selling-schen Vierseits bezeichnet werden, so ist die Konstruktion beendet¹⁾.

4. Die Bestimmung der polaren Sorte eines Kristalls unter den 24 möglichen aus dem Symbol. Den skalaren Produkten, welche

Null in dem Symbol  sind, entsprechen in dem Symbol 

Winkel von 90° . Man erhält also durch ihre Anzahl und Lage auf dem Symbol die Kolonne der Fig. 41. Es ist sehr bemerkenswert, daß für alle 24 Fälle, außer dem Falle H , eben dieselben Gleichheitsbedingungen zwischen den Winkeln $\gamma, \chi, \varkappa, \lambda, \mu, \nu$ für die Angehörigkeit des Punktgitters zu der entsprechenden der 24 Sorten notwendig und hinreichend sind, welche hierfür zwischen den skalaren Produkten g, h, k, l, m, n bestanden. Wir lassen den Beweis dieser Tatsache der Kürze wegen aus. Für den Fall H ist dagegen die notwendige und hinreichende Bedingung

in den skalaren Produkten  und in den Winkeln . Man

kann also die Zugehörigkeit des polaren Gitters des Kristalls zur Sorte einfach mit derselben Fig. 41 entscheiden. Man findet so das Bravaische Parallelepiped des polaren Gitters und also durch bekannte, von Bravais gegebene Regeln auch dasjenige des gegebenen Gitters. Die in der Fig. 41 eingezeichneten Polyeder geben im Falle einer solchen Verwendung die idealen Kristallhabitus usw. wieder.

I. Anhang.

Die drei kürzesten nicht komplanaren Vektoren des Punktgitters und sein Voronoïscher Bereich.

1. Definition. Unter den drei kürzesten, nicht komplanaren »Parametern« oder Vektoren des Gitters OA, OB, OC versteht man solche, daß OA der überhaupt kürzeste (oder einer von den kürzesten, wenn es mehr als einen einzigen solchen gibt) Vektor von E , OB der kürzeste, oder einer der kürzesten von solchen, welche nicht auf seiner Geraden

1) Es folgt daraus die wichtige Bemerkung, daß die Reduktion der ternären quadratischen Formen eigentlich ein zweidimensionales Verfahren ist und mit dem sog. Möbiusschen Netze zusammenhängt. Diese, wie es scheint, neue Eigenschaft der Reduktion werde ich in einer bald erscheinenden Note eingehend betrachten.

liegen, OC der kürzeste oder einer der kürzesten von \cdot liegen, welche nicht in der Ebene OAB liegen, ist.

2. Theorem I: »Die drei kürzesten, nicht komplanaren Vektoren des Punktgitters befinden sich zwischen denjenigen Vektoren des Gitters, welche aus O durch die Mittelpunkte der Flächen von V gehen«. Beweis: Die Mitte α des Vektors OA kann nicht durch eine »Voronoi'sche« Ebene (s. 2, § 1) »erreicht« werden (d. h. nicht nur, daß keine Voronoi'sche Ebene den Punkt α von O abschneiden kann, sondern daß auch keine solche durch α gehen kann), weil kein Punkt von E an O näher liegt als A . Der Endpunkt B des Vektors OB liegt im Inneren oder auf der Oberfläche der Schicht, welche durch die Voronoi'schen Ebenen von A und dem zu ihm auf O symmetrischen Punkt A gebildet wird, weil in jedem anderen Fall B nicht der an O nächste Punkt unter denen wäre, welche nicht auf der Geraden OA liegen, sondern dies wäre dann derjenige Punkt der durch B parallel zu OA gehenden Punktreihe von E , welcher dieser Schicht angehört. Die Mitte β des Vektors OB liegt also im Inneren dieser Schicht und kann also durch die Voronoi'schen Ebenen der Punktreihe OA nicht erreicht werden, durch andere Voronoi'sche Ebenen aber auch nicht, weil alle anderen Punkte von E nicht näher an O liegen als B . Der Endpunkt C des Vektors OC liegt im Inneren oder auf der Grenze des geraden Prismas, welches auf dem ebenen Voronoi'schen Bereich des Punktes O im ebenen Punktnetze OAB konstruiert werden kann, weil andernfalls C nicht einer von den an O nächsten Punkten von E , welche nicht der Ebene OAB gehören, wäre. Dies wäre aber dann derjenige Punkt des durch C parallel zu OAB gehenden Punktnetzes von E , welcher diesem Prisma angehört. Die Mitte γ des Vektors OC liegt also im Innern dieses Prismas und kann also durch die Voronoi'schen Ebenen der Punkte des Punktnetzes, welches in der Ebene OAB liegt, nicht erreicht werden, durch andere Voronoi'sche Ebenen aber auch nicht, weil alle anderen Punkte von E nicht näher an O liegen als C . Wir sehen also, daß die Mitten α, β, γ der Vektoren OA, OB, OC die Mittelpunkte der Flächen des Voronoi'schen Bereiches V_o sind.

3. Theorem II: »Das mit den drei kürzesten nichtkomplanaren Vektoren von E konstruierte Dreiseit ist primitiv und ist (wenn man die positiven Richtungen dieser Vektoren entsprechend wählt) entweder eines von den 4 Dreiseiten des Sellingschen reduzierten Vierseits, oder seine Kanten gehen durch die Mittelpunkte von drei solchen Flächen von V , welche sich in einer Ecke treffen«. Es sei V vom Typus I. Man

kann dann aus den sieben durch die Mittelpunkte der Flächen von V_1 gehenden Vektoren vier Arten von Dreiseiten bilden: 1. die drei Vektoren durch nicht aneinander grenzende sechseckige Flächen (das ist eines der Dreiseite des reduzierten Sellingschen Vierseits), 2. durch drei in einer Ecke von V zusammentreffende Flächen, 3. durch eine sechseckige Fläche und zwei anliegende viereckige Flächen, 4. durch drei viereckige Flächen.

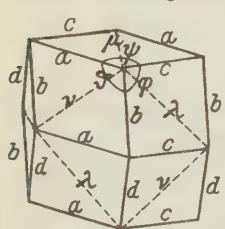


Fig. 15.

Wie man aus der Aneinanderreihung der V sieht, bilden 1., 2. und 3. primitive Tripel und nur 4. gibt ein doppelprimitives. Man kann aber leicht zeigen, daß die drei kürzesten nichtkomplanaren Vektoren nicht das Tripel 4. bilden können. Konstruieren wir für diesen Zweck das Dodekaeder (Fig. 15), dessen Ecken die Endpunkte aller dieser sieben Vektoren und der ihnen entgegengesetzten sind. (Wir werden dieses Dodekaeder das »Voronoi'sche« nennen.) Die Längen dieser Vektoren sind auf der Figur durch $a, b, c, d, \lambda, \mu, \nu$ bezeichnet. Wenn Fall 4 vorliegt, d. h. $\lambda, \mu, \nu \leq a, b, c$; hieraus würde folgen, daß jeder Winkel φ, ψ, Θ größer als 120° ist, d. h. $\varphi + \psi + \Theta > 360^\circ$, was unmöglich ist.

Man beweist in derselben Weise, daß die drei kürzesten »Parameter« auch nicht das Tripel 3 bilden können.

4. Um die drei kürzesten nichtkomplanaren Vektoren zu finden, hat man also die drei kleinsten unter den Zahlen $a, b, c, d, \lambda, \mu, \nu$ zu wählen, wo $\lambda = b + 2g + c; \mu = a + 2h + c; \nu = a + 2k + b$ ist, wobei wir die dritte nur so wählen dürfen, daß sie den ersten zwei nichtkomplanar ist, d. h. daß in dem Schema der Fig. 16 die drei Buchstaben nicht auf eine und dieselbe der sechs Geraden, welche nicht im Schema gezogen sind, zu liegen kommen.

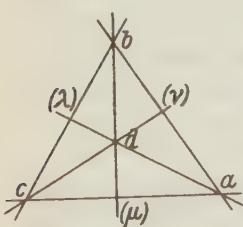


Fig. 16.

5. Im Falle, da V nicht dem ersten Typus angehört, bleibt dies alles gültig, weil jedes solches V als ein Grenzfall eines V_1 betrachtet werden kann. Man muß hier bemerken, daß, nach 2. des Anhanges, die drei kürzesten nichtkomplanaren Vektoren immer durch die Mittelpunkte von drei wirklichen, aber nicht zu Kanten oder Ecken degenerierten Flächen des V_E gehen.

II. Anhang.

Verschiedene primitive Tetraeder des Punktgitters.

1. Die Tetraeder L . Das Punktgitter sei primitiv, d. h. vom Typus I.

In jeder Ecke treffen vier V_1 zusammen. Ein Tetraeder, dessen Ecken die Mittelpunkte von solchen vier V_1 sind, werden wir ein L -Tetraeder oder ein Voronoïsches Tetraeder nennen. Wie man leicht aus der gegenseitigen Lage der V_1 sieht, füllen diese Tetraeder L den ganzen Raum aus, so daß sie nicht ineinanderdringen und nur mit ganzen Flächen aneinandergrenzen. Wenn wir die 24 Tetraeder L konstruieren, welche zu allen 24 Eckpunkten des V_1 gehören, so erhalten wir das Voronoïsche Dodekaeder, welches im vorigen Abschnitt betrachtet wurde. In Fig. 17 ist dieses Dodekaeder so dargestellt, daß eines der an seiner Bildung beteiligten Tetraeder L und diejenigen von diesen, welche ihm homolog oder in bezug auf O symmetrisch sind, als undurchsichtig abgebildet wurden, während bei den 16 anderen nur die Kanten gezeichnet sind. Es sind im ganzen drei verschiedene Oktantel von einander homologen oder bezüglich O symmetrischen Tetraedern vorhanden.

2. Jedes Tetraeder L ist spitzwinklig, d. h. jeder seiner zwölf Flächenwinkel ist spitz. In der Tat ist jeder dieser Winkel ein Winkel zwischen zwei Perpendikeln zu zwei durch eine Kante aneinandergrenzenden Flächen des V_1 , d. h. nach Fig. 6 spitz.

3. Jedes spitzwinklige primitive Tetraeder des Punktgitters ist ein Tetraeder L . Sei T ein beliebiges spitzwinkliges Tetraeder. Wenn wir die ihm entsprechenden acht Tetraeder konstruieren, welche auf der Fig. 17 als undurchsichtig dargestellt sind, erhalten wir einen Körper mit sechs Hohlräumen, welche alle verschiedene Hälften von ein und demselben Oktaeder darstellen (drei von diesen pyramidalen Hohlräumen sind in der Fig. 17 sichtbar). Es sei OK die kleinste der inneren Diagonalen dieses Oktaeders, und wenn wir die 16 anderen Tetraeder von dieser Diagonale ausgehend konstruieren, indem wir diejenigen vier Tetraeder verwenden, in welche sich das Oktaeder durch diese Diagonale teilen läßt, so finden wir, daß in dem durch das Tetraeder T definierten Punktgitter das Vierseit a, b, c, d ein reduziertes Sellingsches Vierseit ist, da die Winkel ab, ac, bd, cd stumpf sind, weil die Winkel der Flächen von T und die Winkel bc und ad wegen der

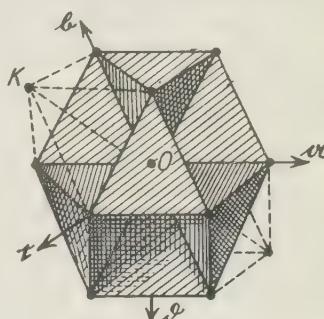


Fig. 17.

Wahl der Diagonale OK des Oktaeders spitz sind. Das Tetraeder T ist also ein Tetraeder L .

Es ist damit eigentlich mehr bewiesen, nämlich, daß ein beliebiges spitzwinkliges Tetraeder immer als ein L -Tetraeder eines gewissen Punktgitters aufgefaßt werden kann.

4. Das Bravaissche »Tétraèdre principal« ist ein Tetraeder L , weil, wie Bravais zeigt, sein Tetraeder spitzwinklig ist.

5. Eindeutiger Zusammenhang zwischen den primitiven Tetraedern eines Punktgitters und den Sellingschen Vierseiten des polaren Gitters. Die Summe der vier Vektoren des polaren Gitters, welche senkrecht auf den Flächen eines primitiven Tetraeders des gegebenen Gitters stehen und diesen Flächen proportional sind, ist gleich Null; sie bilden ein Sellingsches Vierseit, dessen Dreiseite, wie man leicht sieht, im polaren Gitter primitiv sind; das ist also ein Sellingsches Vierseit des polaren Gitters.

6. Jedes spitzkantige Tetraeder ist auch spitzwinklig, d. h. bei jedem Tetraeder, bei welchem alle sechs Winkel zwischen seinen Flächen spitz sind, sind auch alle Winkel seiner Flächen spitz, wie leicht zu beweisen ist.

7. Tetraeder L_1 . Setzen wir jetzt der Kürze wegen den allgemeinen Fall voraus, d. h. daß nicht nur das gegebene, sondern auch das polare Punktgitter vom Typus I ist. Dasjenige primitive Tetraeder des gegebenen Gitters, welches (nach 5) dem reduzierten Sellingschen Vierseit des polaren Gitters entspricht, ist spitzkantig; es ist also (nach 6) auch spitzwinklig, d. h. (nach 3) ein Tetraeder L . Es gibt also zwischen den drei verschiedenen Tetraedern L eines, welches nicht nur spitzwinklig, sondern auch spitzkantig ist; wir werden es mit L_1 bezeichnen. Das zweite L_2 hat, wie man leicht aus der Fig. 47 sieht, einen einzigen stumpfen Kantenwinkel, und das dritte L_3 zwei stumpfe Kantenwinkel.

Bemerkung. Alle in diesem Anhang II erörterten Verhältnisse beziehen sich nur auf den Fall, wo das gegebene und das polare Punktgitter vom allgemeinen Typus I sind; in den anderen Fällen werden sie etwas verwickelter.

III. Anhang.

Der Zusammenhang zwischen dem reduzierten Vierseit des gegebenen und demjenigen des polaren Gitters und die dichtesten Netzebenen des gegebenen Gitters. 1. Es sei unter den drei Produkten $h \cdot m$, $g \cdot l$, $k \cdot n$ der skalaren Produkte g , h , k , l , m , n der Vektoren a , b , c , d des reduzierten Vierseits des gegebenen Punktgitters, welche

den drei entgegengesetzten Paaren dieser Vektoren entsprechen, $h \cdot m$ das kleinste (oder eines der kleinsten, wenn es zwischen den beiden anderen Produkten $g \cdot l$, $k \cdot n$ gleich große gibt).

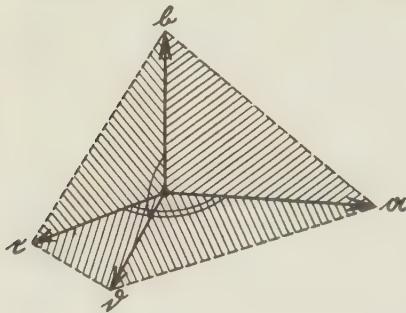


Fig. 18.

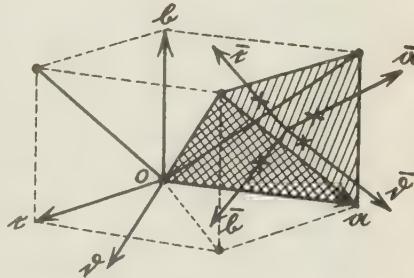
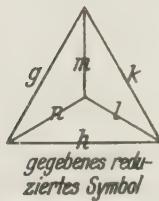
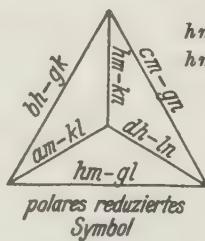


Fig. 19.

Betrachten wir dann die vier dreieckigen Flächen, welche durch diejenigen Paare dieser Vektoren bestimmt sind, deren skalare Produkte nicht h und m enthalten. Diese Flächen (s. Fig. 18) sind den Flächen eines der Tetraeder L parallel und von gleicher Größe wie dieselben (s. Fig. 19). Wenn man die vier Vektoren \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , \bar{d} des polaren Gitters betrachtet, welche zu den Flächen dieses Tetraeders senkrecht stehen und (nach 5 Anhang II) ein Sellingsches Vierseit des polaren Gitters bilden, so hat man $\bar{a} = [\bar{b}\bar{c}]$; $\bar{b} = [\bar{d}\bar{a}]$; $\bar{c} = [\bar{d}\bar{c}]$; $\bar{d} = [\bar{b}\bar{a}]$ (wo durch [] vektorielle Produkte bezeichnet werden). Man erhält nach den Formeln für das skalare Produkt von zwei vektoriellen Produkten:



$$\begin{aligned} \bar{g} &= (\bar{b}\bar{c}) = dh - ln \\ \bar{h} &= (\bar{a}\bar{c}) = cm - gn \\ \bar{k} &= (\bar{a}\bar{b}) = hm - kn \\ \bar{l} &= (\bar{a}\bar{d}) = bh - gk \\ \bar{m} &= (\bar{b}\bar{d}) = am - kl \\ \bar{n} &= (\bar{c}\bar{d}) = hm - gl \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{wenn} \\ hm \leq gl \\ hm \leq kn. \end{array}$$



woraus man sieht, daß (wegen der Reduziertheit des Vierseits a , b , c , d und der Wahl des Produktes hm) alle diese Zahlen nicht positiv sind. Das Vierseit \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , \bar{d} des polaren Gitters ist also reduziert.

Die vier Vektoren des reduzierten polaren Vierseits sind also durch vier von den sechs mit dem reduzierten Vierseit des gegebenen Gitters verbundenen Punktnetzen (s. Fig. 18) definiert.

2. Das reduzierte Vierseit des Translationsgitters des Kristalls und die sieben Wulfschen idealen Kristallflächen. Wenn die Kristalle immer dem Wulfschen Wachstumsgesetze genügen würden (s. Wulf, »Über das Kristallhabitus«, Z. Krist. 1908), d. h. die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zu jeder Kristallfläche genau invers proportional zur Dichtigkeit dieser Fläche wäre, so könnten die Kristalle nur die genaue Form eines der Polyeder, welche auf der Fig. 11 abgebildet sind, besitzen. In der Tat, wenn ein Kristall aus einem sehr kleinen Körnchen allmählig allseitig, ohne irgendwelchen einseitigen Einfluß nach diesem Gesetze wächst, so müssen nach einer gewissen Zeit die Entfernungen vom Wachstumszentrum bis zu seinen Flächen proportional den entsprechenden »Parametern« des polaren Gitters sein. Wenn man also dieses Gitter so vergrößert denkt, daß die Hälften der entsprechenden »Parameter« dieses vergrößerten Gitters diesen Entfernungen gleich sind, so werden die existierenden und möglichen Kristallflächen die Voronoischen Ebenen eines solchen Gitters sein und der Kristall selbst der Voronoische Bereich dieses Gitters, also eine der 24 Formen der Fig. 11. Es ist zu bemerken, daß Wulf in seiner zitierten Abhandlung eine Tabelle von den möglichen Symmetriesorten eines solchen Kristalls gibt, in der nur 17 Sorten dargestellt sind, also sieben, d. h. fast ein Drittel, fehlen. Man kann dies nur mit dem Umstand erklären, daß Wulf, wie er selbst sagte, diese Körper durch »Ausprobieren« gefunden hat.

Betrachten wir jetzt den Fall, daß das gegebene so wie auch das polare Gitter allgemein, d. h. vom Typus I sind. Die Wulfschen Flächen stehen zu den sieben Voronoischen Vektoren des polaren Gitters senkrecht. Wenn man in der Fig. 18 die Vektoren \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , \bar{d} als diejenigen des gegebenen Gitters und a , b , c , d als die des polaren betrachtet, so sieht man, daß zu den sechs Voronoischen Vektoren, welche die Kanten des in der Fig. 18 abgebildeten Tetraeders bilden, diejenigen sechs Ebenen senkrecht sind, welche durch das reduzierte Vierseit \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , \bar{d} des gegebenen Gitters bestimmt werden, weil die Vektoren \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , \bar{d} zu den Flächen dieses Tetraeders senkrecht stehen. Was aber die siebente Wulfsche Fläche anbelangt, so muß sie zu dem siebenten Voronoischen Vektor $a + c$ (der punktierten Diagonale der Fig. 19), senkrecht stehen. Man sieht leicht, daß diese Ebene diejenige ist, welche durch die Vektoren $\bar{a} - b$ und $\bar{c} - \bar{d}$ bestimmt ist, weil die skalaren Produkte $(\bar{a} - \bar{b}) \cdot (a + c)$ und $(\bar{c} - \bar{d}) \cdot (a + c)$ gleich Null sind. Man hat z. B. $((\bar{a} - \bar{b}) \cdot (a + c)) = (([cb] - [ad]) \cdot (a + c)) = ([cb] \cdot a) - ([ad] \cdot a) + ([cb] \cdot c) - ([ad] \cdot c) = 0$ (die zwei inneren Glieder sind Null und die zwei äußeren einander gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen).

Wenn man zu den früheren Bezeichnungen zurückkehrt, d. h. a , b , c , d auf das gegebene Gitter bezieht, so hat man also das folgende Resultat: man muß dasjenige von den drei Produkten hm , gl , kn , welches das kleinste ist, wählen (oder eines der kleinsten, wenn es unter ihnen gleiche gibt); es sei dies z. B. hm . Dann sind sechs von den Wulfschen Ebenen die sechs durch die Paare der Vektoren des reduzierten Vierseits definierten, und die siebente Ebene ist diejenige, welche durch die Vektoren $a - c$ und $b - d$ definiert wird, d. h. durch die Differenzen derjenigen Vektoren, welche an den Endpunkten der Kanten des Symbols stehen, welche h und m entsprechen, festgelegt wird.

Man kann dies auch so fassen: der ideale Wulfsche Kristall (der Voronoïsche Bereich des polaren Gitters) ist in bezug auf die Richtungen von sechs seiner Flächen mit dem Voronoïschen Dodekaeder (Fig. 15) des gegebenen Gitters identisch, die siebente Fläche ist zu einer der drei Äquatorialebenen dieses Dodekaeders parallel, welche durch vier tetragonale Ecken dieses Dodekaeders gehen.

3. Die drei dichtesten Punktnetze, welche nicht ein und derselben Zone gehören. Nach 4 Anhang I weiß man, daß die drei kürzesten nichtkomplanaren Vektoren des polaren Gitters durch die Mittelpunkte der Flächen des Voronoïschen Bereiches dieses Gitters gehen. Nach dem vorigen Absatz kann man dies auch so ausdrücken: die drei dichtesten Netzebenen des gegebenen Gitters, welche nicht in ein und derselben Zone liegen, gehören zu den wirklichen Flächen des idealen Wulfschen Kristalls dieses Gitters, oder (was dasselbe ist) sind unter den sieben in dem vorigen Absatz betrachteten Ebenen zu suchen, und zwar so, daß sie nicht ein und derselben Zone angehören.

Eingegangen den 21. Juli 1932.

The Crystal Structure of Lithium Sulphate.

By

John G. Albright in Chicago.

(With 2 figures.)

Abstract.

The crystal structure of lithium sulphate was determined from Laue and oscillation photographs. It was found that the unit cell was monoclinic and had the dimensions:

$$a = 8.25 \text{ \AA}, \quad b = 4.95 \text{ \AA}, \quad c = 8.44 \text{ \AA}, \quad \beta = 107^\circ 54'.$$

The space group was found to be $C_{2h}^5 (P2_1/a)$, and the structure may be given the following parameters:

	$\frac{2\pi x}{a}$	$\frac{2\pi y}{b}$	$\frac{2\pi z}{c}$	x	y	z
O_I	177°	— 15°	90°	4.05 Å	— 0.21 Å	2.41 Å
O_{II}	67	— 15	35.5	4.53	— 0.21	0.83
O_{III}	101	— 15	144.5	2.30	— 0.21	3.39
O_{IV}	115	132	90	2.62	1.82	2.41
S	115	22	90	2.62	0.30	2.41
Li_I	74	209.5	135	4.67	2.88	3.46
Li_{II}	164	209.5	45	3.72	2.88	1.06

The sulphate groups (SO_4) form regular tetrahedra with distance $S - O = 1.50 \text{ \AA}$ and distance $O - O$ is 2.45 \AA . Lithium atoms are surrounded by four oxygen atoms, each from a different sulphate group, forming rather regular tetrahedra with average distance $Li - O$ is 1.97 \AA . Average distance $O - O$ for atoms forming tetrahedra about the lithium atoms is 3.20 \AA .

Introduction.

Lithium sulphate was chosen as the subject of this investigation primarily because it is the only alkali sulphate whose structure has not been determined. It was also of special interest to learn whether the coordination number of lithium with respect to oxygen is 4 or 6.

Groth¹⁾ describes the crystal as monoclinic with the axial ratios as
 $a:b:c = 1.0038:1:1.380$; $\beta = 92^\circ 8'$.

He also gives equally pronounced cleavage planes as 101, 101 and 011 and the density as 2.21 gms. per cc.

The crystals were prepared in a manner somewhat like that described by Wyrouboff²⁾. The chemically pure sulphate in powder form was heated above the melting point (about 870° C) and then allowed to cool slowly. According to Wyrouboff, it first crystallizes in the cubic system and on further cooling it passes through a transition point at about 575° C and forms monoclinic crystals with much cracking and cleaving of the solid mass. This granular mass is composed of many crystals 5 mm. or less in size, with faces formed by the cleavage planes. When first broken these faces are very brilliant but become dull in a few days when exposed to the air.

A small crystal with well defined cleavage faces was selected and a Laue photograph taken with a radiation having a minimum wave length of 0.27 Å. The distance from the crystal to the plate was 5 cm. The crystal was placed with the *b* axis parallel to the incident beam and the photograph was indexed by means of gnomonic projections. Oscillation photographs were taken reflecting from each of the pinacoids about each of the axes. Three photographs were taken from each face; oscillating from 0° to 15°, 10° to 25° and 20° to 35°. For the latter oscillations the plate was set at an angle of 30° with the incident beam. The oscillation photographs were indexed according to the graphical method described by Bernal³⁾.

Unit cell and space group.

It was found desirable in this investigation to change the direction of the axes chosen by Groth. The new axes chosen have the following indices when referred to Groth's axes; [½, 0, ½] [0, ½, 0] [½, 0, ½]. The transformation formulae are as follows:

$$\begin{aligned} h &= \frac{1}{2}(h' + l') \\ k &= \frac{1}{2}k' \\ l &= \frac{1}{2}(-h' + l') \end{aligned}$$

where the *hkl* indices refer to the new axes and *h'k'l'* indices refer to Groth's axes. The new axial ratios then become

$$a:b:c = 1.676:1:1.736, \beta = 107^\circ 54'.$$

1) P. von Groth, Chem. Kryst. 2, 328.

2) Wyrouboff, Bl. Soc. franç. Min. 14, 316. 1890.

3) J. D. Bernal, Pr. Roy. Soc. (A) 118, 417. 1926.

The dimensions of the unit cell were found to be:

$$\begin{aligned}a &= 8.24 \pm 0.03 \text{ \AA} \\b &= 4.95 \pm 0.02 \text{ \AA} \\c &= 8.44 \pm 0.04 \text{ \AA} \\\beta &= 107^\circ 54'.\end{aligned}$$

These values give the axial ratios of:

$$a:b:c = 1.665:1:1.705, \beta = 107^\circ 54'.$$

The above dimensions together with the density given by Groth give four (3.97) molecules per unit cell.

Reflexions from the hkl planes show no regular absences, therefore the translation lattice is simple monolinic. The reflexions from the $h0l$ planes are absent if h is odd and the reflexions from the $0k0$ planes are absent in odd orders; accordingly, the 010 plane is a glide plane with a translation of $a/2$ and the b axis is a two-fold screw axis rather than a two-fold rotation axis. Therefore, the correct space group is $C_{2h}^5 (P\ 2_{1/a})^1$. Since there are so many atoms in the unit cell it is justifiable to assume that at least some of the atoms are lying in general positions.

Positions in the space group are as follows:

Centers of symmetry

(a) $0\ 0\ 0$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\ 0$	(c) $0\frac{1}{2}\ 0$	$\frac{1}{2}\ 0\ 0$
(b) $0\ 0\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	(d) $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$

General positions

$$(e) \pm (x\ y\ z), \pm (\frac{1}{2} - x \ y + \frac{1}{2} \bar{z}).$$

It is reasonable to assume that the sulphate group has a tetrahedral structure and that no sharing of corners takes place between the different sulphate groups. The sulphur and oxygen atoms consequently all lie in general positions.

$$\begin{array}{lll}4 O_I (x_1 y_1 z_1) & 4 O_{III} (x_3 y_3 z_3) & 4 S (x_5 y_5 z_5). \\4 O_{II} (x_2 y_2 z_2) & 4 O_{IV} (x_4 y_4 z_4)\end{array}$$

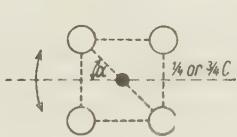
The influence of the lithium atoms on the structure amplitude is very small and they were left out of consideration in the preliminary calculations.

1) Ch. Mauguin, Z. Krist. 76, 542, 1931.

Determination of parameter values.

Parameters in the *c* direction.

The $00l$ reflexions are absent in odd orders. This is not required by the space group criteria and in order to explain these absences it becomes necessary to put the center of the sulphate tetrahedra at heights $\frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$ along the *c* axis, and the oxygen atoms must lie symmetrically above and below these planes. This may be accomplished by two possible orientations, as shown in fig. 1, and it is necessary to determine which is the proper one. The dimensions of the sulphate tetrahedron are known quite accurately and these values were used; namely, *O* to *O* distance = 2.45 Å, making the *S* to *O* distance = 1.50 Å. These values were used to obtain tentative values for the *c* parameters of the atoms in the sulphate group and the intensities were calculated for the $00l$ planes.



Case I.



Case II.

Fig. 1. Two possible positions of SO_4 -tetrahedra and $00l$ -planes.

Case I of fig. 1 was tried first with all possible positions obtained by rotating the group around the sulphur atom about an axis parallel to the *b* axis of the cell, and no agreement with the observed intensities was found, except when angle *a* equaled 0. This position, however, failed to yield any agreement when intensities were calculated for $0kl$ planes. When Case II was considered, quite good agreement was obtained when the group was placed in the position illustrated in fig. 1. Furthermore this position gave good agreement when intensities were calculated for $0kl$ planes.

Table I.

Calculated and observed intensities of $00l$ -reflexions.

$00l$	$\sin \theta/\lambda$	<i>F</i>	<i>I</i>
002	0.124	83.2	VS
004	0.248	31.2	M
006	0.377	79.0	VS

Parameters in the *b* direction.

Using the *c* values of the parameters obtained by the above method the intensities were then calculated as a function of the height of the tetrahedra above the *b* plane. The best agreement was found when the sulphur was given the value of $y = 22^\circ$ or $= 0.30 \text{ \AA}$.

Table II.
Calculated and observed intensities of $0k0$ reflexions.

$0k0$	$\sin \theta/\lambda$	<i>F</i>	<i>I</i>
020	0.202	86.0	VS
040	0.403	2.2	Nil
060	0.606	20.2	W

Table III.
Calculated and observed intensities of $0kl$ reflexions.

$0kl$	$\sin \theta/\lambda$	<i>F</i>	<i>I</i>	$0kl$	$\sin \theta/\lambda$	<i>F</i>	<i>I</i>
011	0.119	25.8	S —	025	0.372	0	Nil
012	0.153	0	Nil	016	0.388	0	VW
021	0.207	0	Nil	034	0.394	0	Nil
043	0.242	50.9	S	041	0.410	0	Nil
022	0.239	30.8	M +	026	0.423	50.6	S —
044	0.269	0	W	042	0.423	8.0	M
023	0.275	0	VW	035	0.435	32.2	M
031	0.310	9.0	VW	043	0.446	0	Nil
024	0.321	9.3	VVV	044	0.473	6.6	VW
045	0.326	24.6	W	036	0.480	0	VVV
032	0.328	0	Nil	045	0.510	0	Nil
033	0.354	52.0	M	037	0.530	7.4	VW

Parameters in the *a* direction.

The tetrahedra were then moved along the *a* direction and the structure amplitudes for the *h00* planes were calculated for intervals of 5° . Graphs were prepared showing how the intensities due to these planes varied with the positions of the tetrahedra along the *a* direction. In this manner four points were found where the agreement was acceptable. Of these four points only one gave the proper agreement when used in the calculation of the intensities of the *hk0* planes. These parameters were then accepted as the proper values in the *a* direction.

Table IV.
Calculated and observed intensities of $h00$ reflexions.

$h00$	$\sin \theta/\lambda$	F	I
200	0.427	76.0	VS
400	0.259	25.8	W
600	0.382	54.4	W
800	0.510	38.9	W

Table V.
Calculated and observed intensities of $hk0$ reflexions.

$hk0$	$\sin \theta/\lambda$	F	I	$hk0$	$\sin \theta/\lambda$	F	I
110	0.419	24.9	S	330	0.360	10.1	M
210	0.163	27.2	S	520	0.380	3.0	VVV
120	0.211	6.6	Nil	610	0.396	8.7	VW
310	0.217	3.3	Nil	430	0.400	35.9	S
220	0.238	26.5	S —	140	0.410	17.5	M
410	0.273	36.7	S	240	0.424	2.7	Nil
320	0.278	2.0	VVV	620	0.430	28.0	W +
130	0.309	20.0	W +	530	0.440	23.1	S
420	0.325	2.0	VW	340	0.445	1.3	Nil
230	0.328	31.8	S —	440	0.480	1.5	Nil
510	0.335	33.9	S	540	0.520	16.2	W

As a further check on these parameters the intensities of the hol planes were calculated and finally the intensities of the hkl planes. The results are given in Table VI and Table VII.

Table VI.
Calculated and observed intensities of hol reflexions.

hol	$\sin \theta/\lambda$	F	I	hol	$\sin \theta/\lambda$	F	I
201	0.425	32.9	VS	401	0.280	47.4	S
202	0.451	23.3	S	404	0.296	23.5	Nil
201	0.458	63.5	VS	205	0.298	39.0	S —
203	0.491	50.7	S	204	0.313	7.6	Nil
202	0.203	7.2	VW	402	0.318	21.1	M
401	0.239	27.4	VW	206	0.356	32.2	M
204	0.243	17.7	VW	403	0.360	52.4	S
402	0.250	33.3	S	205	0.372	25.7	W +
203	0.256	61.8	VS	404	0.410	4.5	Nil
403	0.264	57.9	S	206	0.430	29.8	W

Table VII.
Calculated and observed intensities of general reflexions.

hkl	$\sin \theta/\lambda$	F	I	hkl	$\sin \theta/\lambda$	F	I
111	0.444	44.8	VVS	232	0.340	36.9	S —
? 211	0.460	47.7	M	132	0.342	47.6	W +
? 213	0.477	37.2	S	115	0.352	35.1	S
112	0.489	28.8	VS	233	0.357	48.5	S
411	0.223	24.5	S	224	0.373	3.0	Nil
113	0.238	14.5	Nil	116	0.373	16.4	M —
222	0.253	4.6	W	116	0.410	17.5	M
114	0.258	33.5	S	117	0.430	32.1	S
244	0.272	17.9	W	242	0.455	16.7	VVW
134	0.278	32.8	VS	325	0.460	18.5	M —
114	0.294	32.6	S —	117	0.470	32.0	S
115	0.314	13.0	S	334	0.470	17.2	M
223	0.327	27.3	M	343	0.510	39.0	S —
231	0.327	22.6	M				

Table VIII.
 F -curves used for calculating structure factors.

$\sin \theta/\lambda$	Li	O	S
0.1	1.96	7.5	14.8
0.2	1.8	5.4	10.0
0.3	1.5	3.8	8.8
0.4	1.3	2.7	7.8
0.5	1.0	2.1	6.8
0.6	0.8	1.8	6.0

The F -curve values¹⁾ shown in Table VIII were used in calculating the structure amplitudes. The observed intensities are rated as very very strong (VVS); very strong (VS); strong (S); Medium (M); weak (W); very weak (VW); and very very weak (VVW).

Position of the lithium atoms.

After determining the parameters of the sulphate tetrahedra it was observed that rather regular tetrahedra were formed by four oxygen atoms at corners of different sulphate groups and that there were just eight of such tetrahedra in a unit cell. It seemed quite logical to place

1) James and Brindley, Z. Krist. 78, 470. 1931.

lithium atoms at the center of each of these tetrahedra and then test the result by adding the contributing effects of the lithium atoms in these positions to the calculated intensities. Their contributions in all of the above listed planes were calculated and then added to the values already obtained from the sulphate groups. The agreement between calculated and observed intensities were quite generally improved, and the final set of parameter values is given in Table IX.

Table IX.
Parameters of atoms in Li_2SO_4 .

	$\frac{2\pi x}{a}$	$\frac{2\pi y}{b}$	$\frac{2\pi z}{c}$	x	y	z
O_I	177°	— 15°	90°	4.05 Å	— 0.21 Å	2.11 Å
O_{II}	67	— 15	35.5	1.53	— 0.21	0.83
O_{III}	101	— 15	144.5	2.30	— 0.21	3.39
O_{IV}	115	132	90	2.62	1.82	2.11
S	115	22	90	2.62	0.30	2.11
Li_I	74	209.5	135	1.67	2.88	3.16
Li_{II}	164	209.5	45	3.72	2.88	1.06

Discussion of the structure.

The results justify the assumption of the dimensions of the sulphate tetrahedra mentioned before. The lithium atoms are surrounded by four oxygen atoms forming rather regular tetrahedra; the distances $Li-O$ varying from 1.73 Å to 2.11 Å; the average being 1.97 Å. The smallest distance between two oxygen atoms forming tetrahedra about the lithium atoms is 2.82 Å; the average value being 3.20 Å. These values for the $Li-O$ distances agree very well with those found in $Li_2O^1)$ (2.00 Å) and $LiKSO_4^2)$ (2.10 Å) in which oxygen tetrahedra are also formed about the lithium atoms. In structures where the lithium atoms are surrounded by octahedra of oxygen atoms the distances are somewhat greater as in $LiNO_3^3)$ (2.15 Å) and $LiIO_3^4)$ (2.23 Å). The cations are all separated from each other by large distances which is an indication of stability. Each oxygen is linked to one sulphur atom and to two lithium atoms, which is in agreement with Pauling's principle⁵⁾.

1) J. M. Bijvoet and A. Karssen, Rec. Trav. chim. **43**, 680. 1924.

2) A. J. Bradley, Phil. Mag. **49**, 1225.

3) W. H. Zachariasen, Norske Vid. Akad. Skr. Oslo No. 4, 53. 1928.

4) W. H. Zachariasen and F. A. Barta, Physic. Rev. **37**, 1626. 1931.

5) Linus Pauling, J. Am. chem. Soc. **51**, 1010. 1929.

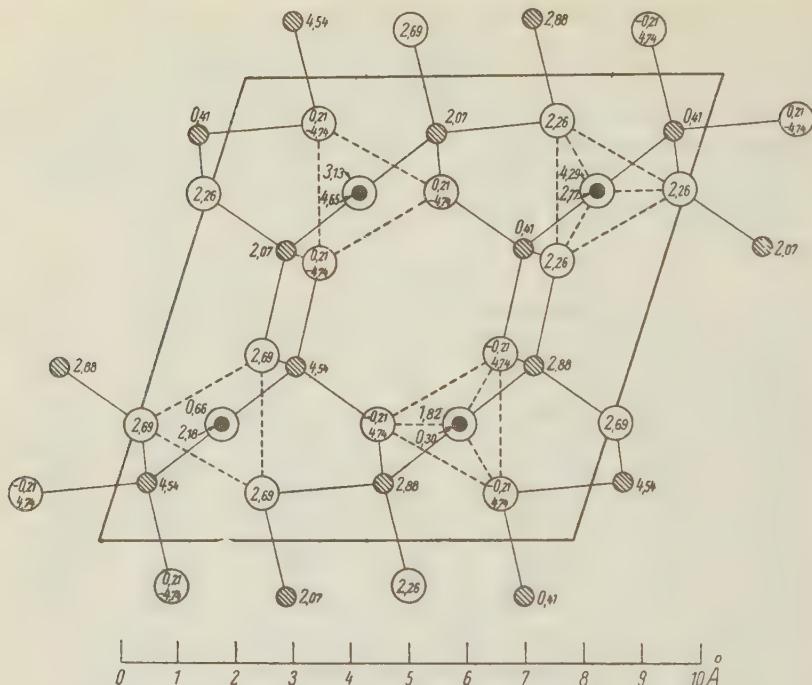


Fig. 2 represents a projection of the structure on the *b* face. Large circles represent oxygen atoms, crosshatched circles lithium atoms, and the small solid circles sulphur atoms. The numbers attached to each atom give the height in Ångströms above the *b* plane.

The cleavage planes mentioned by Groth become 100, 001 and 111 when referred to the new axes. An inspection of fig. 2 shows the cleavage planes 100 and 001 quite clearly, each being crossed by four *Li*—*O* bonds in each unit cell. The other plane, 111, is not so apparent from the figure but if a projection be taken perpendicular to this plane it will show about an equal number of *Li*—*O* bonds per unit area crossing the plane.

In conclusion I wish to express my sincere thanks to Dr. W. H. Zachariasen for his interest and assistance in this investigation.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, June 28th, 1932.

Received July 27th, 1932.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Die Carbonat- bzw. Nitratgruppe des G 1- und G 2-Typs in Tetraederdarstellung.

Von Richard Reinicke in München-Planegg.

(Mit 10 Textfiguren.)

Unter Zugrundelegung von tetraedrischen Atomwirkungsbereichen wird das CO_3 - bzw. NO_3 -Radikal raumgeometrisch veranschaulicht. In Übereinstimmung mit den aus Symmetriegründen bisher gemachten Annahmen ergibt sich, daß die drei Sauerstoffatome die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks besetzen, in dessen Schwerpunkt sich das Atom des eigentlichen Säurebildners befindet. Die räumlichen Zuordnungsmöglichkeiten führen automatisch zu den beiden um 60° gegeneinander gedrehten Konfigurationen der Elementarzelle. Die Koordinationszahl 3 ist ebenso wie die im Graphitgitter verwirklichte 6 nur ein Spezialfall der allgemeinen, kubooktaedrisch zu deutenden Koordinationszahl 12. Dadurch werden genetische Beziehungen zwischen dem Calcit- und dem Perowskittyp hergestellt. Es taucht die Möglichkeit auf, auch die di- und trimorphen Erscheinungsformen ursächlich zu erfassen. Die Eigenform des Säureradikals dürfte der vorzugsweise raumgestaltende Faktor auch von Carbonaten und Nitraten sein.

Die Gesamtheit der im regulären Kristallsystem vorkommenden Koordinationszahlen wurde bereits wiederholt unter Zuhilfenahme von gleich großen Würfeln bzw. diesen einbeschriebenen Tetraedern abgeleitet, und die wichtigsten Fälle sind durch Spezialfiguren veranschaulicht worden (4—7). Die Koordinationszahl 3 ist begreiflicherweise bisher etwas zu kurz gekommen. Im folgenden soll auch sie, besonders im Hinblick auf die angekündigte Erweiterung der früheren Betrachtungen auf die hexagonalen und rhomboedrischen Konfigurationen, mit denselben Hilfsmitteln raumgeometrisch interpretiert werden.

In der aus dem Strukturbericht von Ewald-Hermann übernommenen Fig. 1 sind die langgestreckte, wahre Elementarzelle und das flache Spaltungsrhomboeder des Calcits in der üblichen Punktdarstellung abgebildet. Die $Z = 2$ entsprechenden beiden CO_3 -Gruppen sind um die vertikale Hauptachse gegeneinander um 60° gedreht. Die je drei Sauerstoffatome besetzen die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, dessen

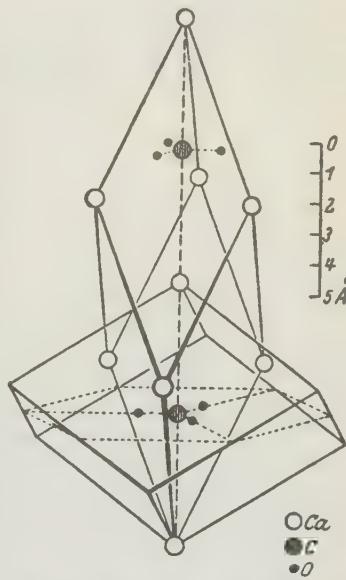


Fig. 1. Wahre Elementarzelle und Spaltungsrhomboeder des Calcits.
(Entnommen Strukturber. S. 292,
Fig. 140.)

Schwerpunkt das Kohlenstoffatom einnimmt. Ein den Atomen selber innerwohnender Zwang zu gerade dieser Anordnung ist, wenn man die Punkte etwa durch Kugeln ersetzt, nicht zu erkennen.

Dagegen werden ganz neuartige Zusammenhänge innerhalb des CO_3 -Verbandes offenbar beim Übergang zu tetraedrischen Atomwirkungsbe reichen, besonders dann, wenn man wieder die Tetraeder nicht als solche verwendet, sondern sie Würfeln einbeschreibt. Fig. 2 zeigt, etwas abweichend von der bisherigen Darstellungsweise, zweimal einen in Richtung einer drei-



Fig. 2. Würfel mit einbeschriebenem Tetraeder und Gegentetraeder. Blickrichtung: eine dreizählige Achse.

zähligen Achse gesehenen Würfel mit gestrichelt eingezeichnetem Tetraeder (a) bzw. Gegentetraeder (b). In Fig. 2a ist dem Beschauer gerade eine Tetraederfläche frontal zugewendet; die drei anderen Seitenflächen sind dahinter verborgen und deshalb nicht angedeutet. In Fig. 2b ragen im Gegensatz hierzu drei Seitenflächen des Tetraeders aus der Zeichenebene nach vorne heraus und verdecken die vierte, dahinter gelegene.

An anderer Stelle (9, S. 176) ist aus solchen Kante an Kante aneinander gereihten Würfeln bereits unter Annahme bestimmt lokalisierter Valenzzentren ein räumlicher Sechsring konstruiert worden, der in Fig. 3 nochmals

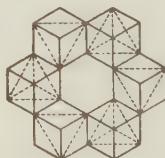


Fig. 3. Aus Tetraedern gebildeter, ebener Sechsring mit wechselseitiger Zuordnung von je einer Ecke und Flächenmitte.

wiedergegeben ist, bloß um das allgemeine räumliche Zuordnungsprinzip zu veranschaulichen und daraus neue Folgerungen zu ziehen.

Ohne Zuhilfenahme von Hilfswürfeln, die die Übersicht stören, fügt man die sechs Partner am besten so zusammen, daß man in den Stoßkanten kleine, schwer bewegliche Scharniere anbringt. Beiläufig bemerkt, ist die gegenseitige Zuordnung der schon vor dem Zusammenbauen eingezeichneten Tetraeder immer derartig, daß je eine Ecke senkrecht über einer Flächenmitte des Nachbars gelegen ist, und umgekehrt.

Da Würfel- und Tetraederschwerpunkt bekanntlich in jedem Falle identisch sind, so leuchtet unmittelbar ein, daß alle sechs Tetraederschwerpunkte in derselben Ebene liegen, obwohl drei Tetraeder dem Beschauer eine Ecke zukehren, die übrigen drei aber eine Fläche. Es bietet sich somit eine früher gänzlich übersehene Möglichkeit dar, mit Hilfe von althergebrachten

Kohlenstofftetraedern (ganz allgemein gesprochen!) einen ebenen Sechsring zu formieren, und es ist dabei von besonderem Interesse, daß K. Lonsdale-Yardley (10) röntgenometrisch festgestellt hat, daß im Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ die Benzolkohlenstoffe nicht nur in den Ecken eines ebenen, regelmäßigen Sechsecks angeordnet sind, sondern daß dieses letztere oben-drein mit genau den gleichen Dimensionen im Raumgitter des Graphits vorkommt (9, S. 174).

Die Sechsringe sind in Fig. 3 nicht durch einen anderen Atomwirkungsbereich zentriert. Man sieht aber ohne weiteres ein, daß in die Mittellücke gerade ein siebenter Würfel gleicher Größe eingefügt werden könnte, derart, daß nunmehr alle sieben Partner Kante an Kante stoßen. Wenn diesem Ergänzungswürfel auch noch ein Tetraeder nach Art von Fig. 2a oder 2b eingeschrieben wird, so bilden die Schwerpunkte dieser sieben Tetraeder ein zentriertes regelmäßiges Sechseck genau von der Art, wie es beispielsweise im $A3$ -Typ vorkommt. In Analogie zu dieser hexagonalen dichtesten Kugelpackung könnte man geradezu von einer ebensolchen Würfel- bzw. Tetraederpackung sprechen. Die genauere Erörterung dieser Verhältnisse soll in einem besonderen Artikel im Zusammenhang mit der allgemeinen Behandlung der Koordinationszahl 6 erfolgen.

Man sieht unmittelbar ein, daß in Fig. 3, wie man auch das Mitteltetraeder einzeichnen mag, niemals die sechs Außentetraeder in bezug auf dieses allesamt räumlich gleichwertig sein können. Sie bilden vielmehr stets

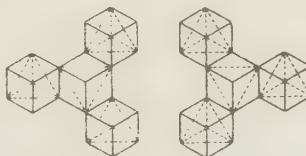


Fig. 4.

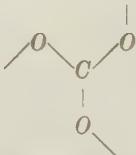
Fig. 5.

Fig. 4 und 5. CO_3^- bzw. NO_3^- -Gruppe in Tetraederdarstellung.

zwei ineinander geschachtelte Dreiergruppen, die in den Figg. 4 u. 5 zugleich mit dem nunmehr tatsächlich, und zwar in Lage 2a, eingefügten Zentral-tetraeder gesondert dargestellt sind. 2b ist natürlich einfach die Rückansicht von 2a. Die Zuordnung ist, wie das früher auseinandergesetzt wurde, derart, daß bei jedem Partner in bezug auf jeden seiner Nachbarn eine Ecke und eine Flächenmitte zugleich in Aktion treten. Selbstverständlich liegen alle vier Tetraederschwerpunkte immer in der gleichen Ebene. Die in den Figg. 4 u. 5 dargestellten Gebilde sind sich bloß spiegelbildlich gleich, können also nicht miteinander zur Deckung gebracht werden. Um die dreizählige Achse sind sie von Hause aus um 60° gegeneinander gedreht. Das heißt aber mit anderen Worten: es liegen in beiden Fällen bezüglich der Atomschwerpunkte genau dieselben Verhältnisse vor, die man im Calcit- und Aragonittyp für die CO_3^- - bzw. NO_3^- -Gruppe herkömmlicherweise annimmt. Wenn man also die Veranschaulichung der Atomwirkungsbereiche durch Tetraeder überhaupt als zulässige Hypothese erachtet, so kommt man ganz automatisch zu der merkwürdigen Verdrehung der beiden in der Einheitszelle vorhandenen CO_3^- .

Gruppen gegeneinander. Was bisher aus Symmetriegründen geschah, erscheint somit einfach als zwangsläufige Folge der beiden räumlichen Zuordnungsmöglichkeiten. Zweifellos ist das ein starkes Argument zugunsten der neuen Auffassung.

Hierbei ist stillschweigend vorausgesetzt worden, daß Kohlenstoff- und Sauerstofftetraeder genau dieselben Dimensionen haben. Früher wurde bereits betont, daß sich beide Atomarten in der Darstellung ihrer Wirkungsbereiche durch Tetraeder lediglich dadurch unterscheiden, daß das Kohlenstofftetraeder seiner normalen Wertigkeit entsprechend vier funktionstüchtige, d. h. zur Herstellung nachbarlicher Verknüpfungen mit anderen Atomen befähigte Ecken (und zugleich ebenso viele aktionsfähige Flächenmitten) besitzt, während das Sauerstofftetraeder bloß über zwei funktionstüchtige Ecken verfügt (5, S. 404). In den Figg. 4 u. 5 betätigen sich nun von den Ecken des zentral gelegenen Kohlenstoffs gegenüber den benachbarten drei Sauerstoffen nur je drei, und zwar derart, daß sie genau senkrecht über je einer Flächenmitte dieser Sauerstofftetraeder gelegen sind. Anderseits fungiert bei jedem der letzteren eine Ecke in gleicher Weise gegenüber einer Flächenmitte des Zentraltetraeders. Im gewöhnlichen Sprachgebrauch sind also von den normalen vier Hauptvalenzen des Kohlenstoffs für die Bildung der Carbonatgruppe drei abgesättigt, von den je zwei Sauerstoffvalenzen je eine. Die andere ist somit zu anderweitiger Betätigung im Sinne der allgemeinen Formel



noch frei. Von ihrer eventuellen Absättigung durch benachbarte Metallatome wird später die Rede sein.

Die eben geschilderte Bindungsart zwischen zwei Tetraedern ist übrigens etwas völlig Neues und keineswegs schon von van't Hoff erwogen worden. Möglicherweise liegt sie im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung auch im Äthan, Propan usw. vor und ist dann vielleicht geeignet, gewisse, bisher völlig rätselhafte Eigentümlichkeiten der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} sowie ihrer Derivate zu erklären (11).

Zunächst möge erst der Spezialfall der beiden CO_3 -Gruppen in einen allgemeineren Zusammenhang eingegliedert werden, wobei hinzugefügt sei, daß dem CO_3 das NO_3 der Nitrate räumlich in jeder Beziehung entspricht, da das Stickstofftetraeder gleichfalls dieselben Dimensionen hat wie C und O, aber zum Unterschied von diesen drei funktionstüchtige Ecken (5, S. 404). Die in den Figg. 3—5 maßgebliche Lagerung der Modellwürfel Kante an Kante ist schon an anderer Stelle ausführlich mathematisch behandelt worden (4, S. 299). Dabei hat sich u. a. herausgestellt, daß diese Art der Zuordnung bereits für die erste Koordinationssphäre, d. h. für die allernächste Nachbarschaft eines willkürlich angenommenen Primärwürfels, dessen Gesamtkantenanzahl entsprechend zwangsläufig zur Koordinationszahl 12 führt. Fig. 6 gibt diese Verhältnisse anschaulich und wohl ohne weiteres verständlich wieder.

Die im Modell zweckmäßigerweise in der gleichen Farbe bunt anzulegenden zwölf gleichwertigen Partner sind in der Abbildung durch ihre Diagonalen gekennzeichnet, die natürlich die Kanten der einbeschriebenen

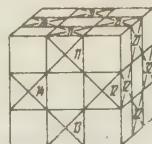


Fig. 6. Raumbild der durch Tetraeder veranschaulichten Koordinationszahl 12.

Tetraeder und Gegentetraeder repräsentieren. Die ungefärbt bleibenden übrigen Würfelchen der Figur sind demgegenüber bloße Hilfsmittel, die dazu dienen, jene anderen zu einer Einheit zusammenzufassen.

Das Schwerpunktsschema der Koordinationszahl 12 ist, wie unmittelbar einleuchtet, ein Kubooktaeder. Die den einzelnen Bausteinen beigeschriebenen Zahlen sind als Indizes aufzufassen und daher getrennt zu lesen. Der Vorderindex kennzeichnet jeweils die Angehörigen der ersten, zweiten, dritten Frontalschicht. Die Nachindizes numerieren einfach die vier Glieder innerhalb jeder dieser Frontalschichten, indem sie im Sinne des Uhrzeigerlaufes rechts herum zählen. An Hand dieses übersichtlichen Benennungsmodus vermag man auch die Charakteristika der in Fig. 6 nicht sichtbaren, in den späteren Abbildungen auftretenden Bausteine jederzeit leicht zu ergänzen. Das vollständige Kubooktaederschema ist übrigens mit der gleichen Bezeichnung schon früher (1, S. 340, Fig. 12) abgebildet.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß im Elementarwürfel des Perowskittyps die Sauerstoffatome genau in der gleichen Weise die Ecken des dem Würfel einbeschriebenen Kubooktaeders besetzen (Strukturbericht S. 300; 1, S. 353; 6, S. 434). Daß im Calcit- und Aragonittyp abweichend hiervon eine andere Zuordnung vorherrscht, dürfte eben gerade in der weitgehenden Übereinstimmung zwischen C-, O- und N-Tetraeder seinen Grund haben. In Fig. 7 ist von der Gesamtzahl 12 der Bausteine der Fig. 6 eine Auswahl von sechs Gliedern derartig herausgegriffen, daß je zwei Nachbarwürfel kantenständig zueinander liegen. Sie formieren als Ganzes denselben Sechsring, der bereits in Fig. 3, nur in anderer Ansicht, dargestellt war. In Fig. 8 ist er, des nunmehr überflüssigen Beiwerks wieder entkleidet, in der

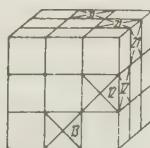


Fig. 7.

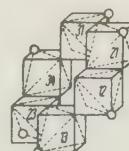


Fig. 8.

Fig. 7. Aus Fig. 6 durch Einschränkung der Anzahl der Glieder auf die Hälfte herausgelöster räumlicher Sechsring.

Fig. 8. Sechsring der Fig. 7, für sich herausgestellt.

Benennungsweise der Fig. 6 für sich gezeichnet. Der Raumring der Fig. 3 ist also gar nichts anderes als das Bild der in der beschriebenen Weise auf die Hälfte der Glieder eingeschränkten Koordinationszahl 12. Der zentral hineinzudenkende Ausgangswürfel würde die innere Ringlücke gerade schließen.

An anderer Stelle ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß hier das Modell des Benzolringes vorliege (9, S. 184). In Fig. 8 sind die Eckkreise die wahrscheinlichen Orte der Wasserstoffatome des Benzols, denn hier erfolgt im Graphitgitter, wie dort näher ausgeführt wurde, die Verknüpfung mit den in der gleichen Schicht gelegenen Nachbarbereichen. Dem sechsfach hydrierten Benzol dürfte dahingegen vermutlich das (12, S. 783) erstmalig abgebildete und (13, S. 207) vereinfachte Modell mit Würfelanordnung über Eck zugrunde liegen, in dem ich ursprünglich das Abbild des Benzols selber erblicken zu sollen glaubte.

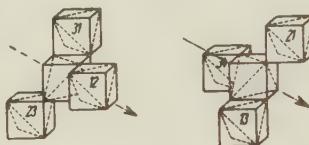


Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 9 und 10. Koordinationszahl 3 als Viertelung der Koordinationszahl 12.

In den Figg. 9 u. 10 sind die beiden Konfigurationen der Figg. 4 u. 5 in der den Figg. 6 bzw. 7 bzw. 8 entsprechenden Ansicht und Benennung dargestellt. Der strichpunktierter Pfeil ist die dreizählige Achse. Es zeigt sich also, daß auch die in der Carbonat- und Nitratgruppe auftretende Koordinationszahl 3 bloß ein Spezialfall der allgemeinen, kubooktaedrischen Koordinationszahl 12 ist, indem diese auf ein Viertel ihres ursprünglichen, vollen Wertes reduziert erscheint. Da sie durch Zuordnung von Würfeln Kante an Kante gewonnen ist, so kann man nicht erwarten, daß die frühere, lediglich auf der Koordination von lauter Würfeln über Eck beruhende theoretische Ableitung (6) ohne weiteres die hexagonalen und trigonalen Konfigurationen mit umfaßt. Es ist vielmehr, um auch ihnen gerecht zu werden, erforderlich, eine zweite, der ersten ganz analoge Betrachtung mit kantenständiger Zuordnung der Würfel anzustellen, für die die mathematischen Grundlagen bereits mitgeteilt sind (4, S. 299). Steht also von vornherein fest, daß eine hexagonale oder rhomboedrische Konstellation vorliegt, so ist es erforderlich, in erster Linie das durch kantenständige Zuordnung gewonnene Zähligkeitsschema zu analysieren.

Wie gleichfalls bereits an anderer Stelle auseinandergesetzt wurde, sind beide Zuordnungsarten in dem allgemeinsten Fall der Aneinanderreihung von Würfeln Fläche auf Fläche implizite enthalten (4, S. 311). Will man also Konfigurationen theoretisch erfassen, bei denen Würfelzuordnungen über Eck (wie bei den regulären) und gleichzeitig auch solche Kante an Kante (wie vorzugsweise bei den hexagonalen und rhomboedrischen) vorkommen, so muß die von mir seinerzeit im Interesse einer möglichst leicht verständ-

lichen Erläuterung des Prinzips absichtlich auf die Darstellung der Koordination über Eck beschränkte Veranschaulichungsmethode dahingehend erweitert werden, daß die Zuordnung von Würfeln Fläche gegen Fläche entwickelt und gemäß den vorhandenen Zähligkeiten ausgewertet wird. Die mathematischen Grundlagen auch für diesen allgemeinsten und eben darum am wenigsten übersichtlichen Fall sind ebenfalls bereits publiziert worden (4, S. 309), und es bedarf nur noch des Herausschärens der Zähligkeitsmöglichkeiten aus der Übersichtstabelle. Komplizierend kommt ferner noch hinzu, daß nicht nur die eventuelle tetraedrische Einschränkung ins Auge gefaßt werden muß (6, S. 426), sondern nach den soeben gemachten Erfahrungen auch noch die Halbierung sowie die Viertelung der für hexagonale und trigonale Strukturen besonders wichtigen Koordinationszahl 12. Im G3-Typ des Natriumchlorats (Strukturber. S. 297) dürfte übrigens noch eine weitere Viertelungsmöglichkeit der Koordinationszahl 12 vorliegen. Es soll nicht verschwiegen werden, daß eine derartig umfassende theoretische Behandlung auf allgemeinsten Grundlage nicht ganz einfach ist. Im Interesse weitgehender Klärung der genetischen Zusammenhänge z. B. zwischen den einzelnen G-Typen sowie der Beziehungen der einzelnen Systeme untereinander aber wird sie doch einmal durchgeführt werden müssen.

Daß gewisse Carbonate, Nitrate und nach den neuesten Ergebnissen auch Orthoborate (14) übereinstimmende Strukturen aufweisen, könnte einfach eine Folge der statistischen Verteilung der Atome auf die vorhandenen Punktmöglichkeiten nach Maßgabe von deren Zähligkeiten sein. Dennoch kann dieser Faktor unmöglich der einzige maßgebende sein (6, S. 428). Es wäre ferner denkbar, und tatsächlich liegen gewisse Anhaltspunkte auch hierfür vor, daß die Valenzen doch eine maßgebende Rolle spielen. Das Anscheiden dieser Frage unter Zugrundelegung von tetraedrischen Atomwirkungsbereichen ist vielleicht besonders aus dem Grunde erfolgversprechend, weil möglicherweise dabei interessante genetische Beziehungen zwischen di- bzw. trimorphen Erscheinungsformen aufgedeckt werden könnten. Das soll in anderem Zusammenhange geschehen. Vorwegnehmend sei schon jetzt kurz bemerkt, daß sich die CO_3 bzw. NO_3 -Gruppe als das eigentliche, formgestaltende Prinzip erweist, ganz im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung, die sie nur aus Symmetriegründen in das vorher gegebene, mit Metallatomen besetzte Gerüst einordnet.

Literatur.

1. R. Reinicke, Atomare Wirkungsbereiche mit Tetraedersymmetrie als gemeinsames Bauelement der sämtlichen Kristallgitter. *Z. Krist.* **78**, 334—362. 1931.
2. R. Reinicke, Die höheren Koordinationssphären des Diamantgitters als Prototyp aller anderen Kristallgittertypen. *Fortschr. Min.* **16**, 88—92. 1931.
3. R. Reinicke, Raumgeometrische Vorstellungen als Grundlage für Auswahlprinzipien. *Monatsh. Math. u. Physik* **39**, 139—148. 1932.
4. R. Reinicke, Über drei Möglichkeiten der räumlichen Zuordnung von Würfeln und dadurch bedingte Auswahlprinzipien. *Monatsh. Math. u. Physik* **39**, 289—320. 1932.
5. R. Reinicke, Strukturbetrachtungen an Siliciumverbindungen unter Zu-

- grundelegung von tetraedrischer Raumbeanspruchung der Atome. Z. Krist. **82**, 394—418. 1932.
6. R. Reinicke, Eine geometrische Ableitung kubischer Kristallstrukturen als Hilfsmittel zur Strukturbestimmung. Z. Krist. **82**, 419—437. 1932.
 7. R. Reinicke, Aus der Diamantstruktur abgeleitete Abstands- und wahre Valenztetraeder. Ctbl. Min. **1932**, 219—220.
 8. R. Reinicke, Le champ d'action tétraédrique des atomes. (Der tetraedrische Wirkungsbereich der Atome.) Ann. Guébhard-Séverine **6**, 140—150. 1930 (verspätet erschienen 1932). Sonderdrucke vom Verfasser zu beziehen!
 9. R. Reinicke, Le champ d'action tétraédrique des atomes. II. La nature des valences secondaires. (Das Wesen der Nebenvalenzkräfte.) Ann. Guébhard-Séverine **7**, 174—202. 1931 (verspätet erschienen 1932). Sonderdr. v. Verf.!
 10. K. Lonsdale-Yardley, Pr. Roy. Soc. **123**, 494—515. 1929.
 11. R. Reinicke, Ch. Ztg. **1932**, Heft 94 (23. Nov.).
 12. R. Reinicke, Z. Elektrochem. **35**, 780—789, 877—909. 1929.
 13. R. Reinicke, Naturw. Monatsh. (Teubner) **27**, 206—214. 1930.
 14. V. M. Goldschmidt und H. Hauptmann, Isomorphie von Boraten und Carbonaten. Abh. Götting. Ges. **1932**, 1. H., S. 53—72.

Eingegangen den 10. August 1932.

Observations concerning the structure of interference lines obtained by the powder method¹⁾.

By I. Levin and Emil Ott.

(With 6 figures.)

Möller and Reis²⁾ discuss in two articles the theoretical intensity distribution of diffraction lines obtained by the Debye-Scherrer-Hull method as a function of the cross-section and absorption coefficient of the sample, slit and focus dimension and of the glancing angle. Their calculations show that in the case of a parallel X-ray beam (small effective focus) and a suitable product of absorption coefficient and diameter of the cylindrical sample the resulting diffraction line may appear as a doublet for small glancing angles θ . This effect decreases rapidly with increasing θ due to the disappearance of the inner maximum. The separation of the doublet corresponds approximately to the diameter of the sample. The effect is based on the fact that the rays passing close to the center of the cylinder are absorbed most strongly since they cover a longer path in the sample than any other rays.

When the absorption coefficient becomes large the inner component of the doublet will be too weak to observe. If the absorption coefficient is very small one broad line will be observed. The effect is therefore observed only for a certain range of absorptive power.

1) From a thesis on the structure of silica gels (compare I. Levin and E. Ott, J. Am. chem. Soc. **54**, 828. 1932 to be submitted by I. Levin in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy).

2) H. Möller and A. Reis, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 425. 1928; (B) **2**, 317. 1929. Compare also W. Busse, Z. Physik **63**, 227. 1930.

The calculations of the second paper show further that the effects mentioned are decreased by use of non-parallel X-rays.

Möller and Reis do not refer to any experimental work demonstrating the calculated doubling. In a review of the textbooks and periodical literature by ourselves we found no references pertinent to this subject.

It appears therefore of importance to report some of our experimental results in this connection.

Several of our recent powder diagrams of high temperature cristobalite showed the existence of such doublets at small glancing angles with such good resolution, that we were at first misled to interpret them as real doublets, which would have required a non-cubic-structure for this substance. Fortunately, we checked this phenomenon with varying thickness of the sample which proved at once that it had nothing to do with the structure of cristobalite itself but was due to some absorption phenomenon. This emphasizes however the importance of this question concerning experimental technique. Additional experiments convinced us that this phenomenon is in qualitative agreement with the afore-mentioned predictions of Möller and Reis.

The photographs discussed in the following have been obtained in a cylindrical camera of essentially Scherrer's design, the effective diameter being 57.2 mm. Copper- K_{α} -radiation was used from a metal hot filament tube (Seemann-type). The β -radiation was practically completely absorbed by 0.02 mm. of nickel foil at the tube window. Also tungsten or any other foreign lines were found sufficiently absent in spectroscopic check-ups.

The photographs 1, 2 and 3 represent powder-diagrams of powdered quartz (sample 3 is a silicified wood, showing quartz lines only). The rods of sample had the following diameters; sample 1, 0.4—0.5 mm.; sample 2, 0.8 mm. and sample 3, 1.0 mm. The samples 1 and 3 were contained in a suitable collodion tube; sample 2 was a perfectly cylindrical pressed rod with no container.

The two inner reflections of photograph 1 (planes (100) and (101) respectively) show only a broadening when compared to other reflections of sample 1. Sample 2 and 3 show definite doublets, the separation of which is in the proper order of magnitude. Also the fact that the inner line of the doublet is of weaker intensity throughout is in agreement with the theory.

The photographs 4 and 5 are obtained from high cristobalite powder, the sample rods having a diameter of 0.5 and 1.0 mm. respectively. Again the first and second innermost reflections (plane (111) and (220)) show the doublet formation in the proper order.

Finally, photograph 6 is obtained from sodium chloride powder contained in a somewhat flattened collodion cylinder having an average inner diameter of 0.7 mm. The reflections of (200) and (220) show definite doublets. It is interesting to note that the weaker inner component of the (200) doublet is far stronger than the (111) reflection.

It seems therefore certain that we have experimentally shown that with $Cu-K_{\alpha}$ -radiation for relatively low absorbent materials, such as silica or sodium chloride powder reflections occurring under small glancing angles up to approximately $\theta = 20^\circ$ may be split into definite doublets if the diameter of the sample rod is approximately 0.7 to 1.0 mm. and the average

size powder camera is applied. With somewhat smaller diameter of the sample the doublet may merely be indicated by a definite broadening of such reflections. Increased absorption coefficient of the sample with similar rod dimension decreases the effect rapidly.

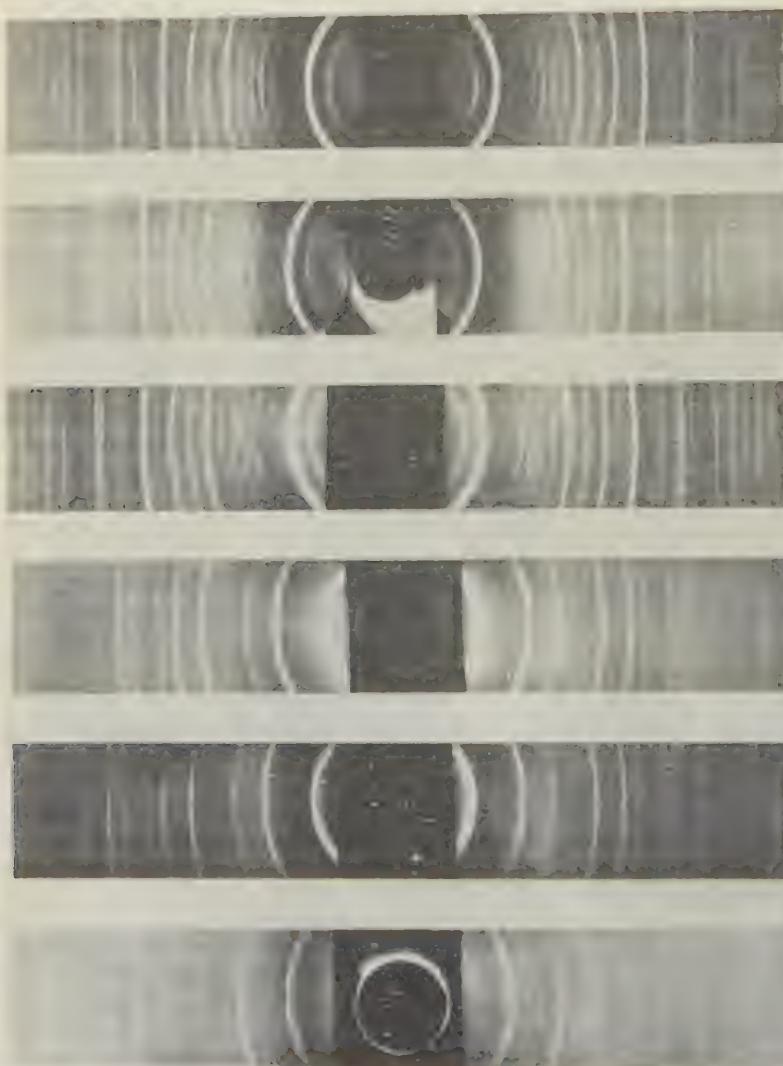


Fig. 4—6.

These facts indicate that the phenomenon is identical with the one predicted by Möller and Reis. The proper separation of the doublets and the limitation to small glancing angles as well as the lower intensity of the inner line of a doublet substantiate this viewpoint.

In conclusion it should be emphasized that a misinterpretation of the doublets above mentioned may lead to serious error in both crystal structure and phase identification work.

Department of Chemistry Johns Hopkins University,
Baltimore, Md., U. S. A.

Received July 30th, 1932.

The relation of atomic sizes to interatomic distances in homopolar crystals.

By G. W. Brindley at Leeds.

It has recently been shown by J. C. Slater¹⁾ that when a homopolar bond is formed between two atoms, if one or both of the electrons involved are *p* electrons, the distance between the atoms can be approximately explained by adding the radii corresponding to the maxima of the radial electron distributions for the outer electron shells of the two atoms concerned. The object of this note is to extend the list of radii calculated by Slater's method and to compare the results with the interatomic distances in a number of crystals in which the atoms are grouped tetrahedrally about each other.

In recent papers, J. C. Slater²⁾ and L. Pauling³⁾ have discussed from the point of view of quantum mechanics the formation of "tetrahedral bonds" by the quadrivalent atoms *C*, *Si*, *Ge* and *Sn*. Pauling has also pointed out that similar considerations may be applied to many ions with similar electron configurations, such as N^+ , P^+ , Al^- , Ga^- and many others (see table I). N^+ , for example, has presumably the same electronic structure as *C* and its quadrivalence is shown in the formation of groups such as $(NH_4)^+$. When atoms and ions of these types occur in crystals, structures containing tetrahedral groups of atoms would be expected to occur. *C*, in the form of diamond, *Si*, *Ge*, *Sn* (grey) and the various crystalline modifications of *SiC* (carborundum) are obvious examples. There are also many binary compounds having structures of the zinc blende and wurtzite types in which four atoms of one kind are arranged tetrahedrally about one atom of the opposite kind; a list of these compounds is given in table II.

It has long been recognised⁴⁾ that in crystals such as *AlN*, *ZnS*, etc., there is the requisite number of valency electrons to form homopolar bonds, but if, following Pauling and others, the two electrons forming such a bond

1) J. C. Slater, Physic. Rev. **36**, 57. 1930.

2) J. C. Slater, Physic. Rev. **37**, 481. 1934.

3) L. Pauling, J. Am. chem. Soc. **53**, 1367. 1931.

4) See, for example, A. Sommerfeld, 'Three Lectures on Atomic Physics', London 1926.

are regarded as coming one from each of the two atoms concerned, then in AlN the atoms must on the average exist as Al^- and N^+ , and similarly in ZnS , as Zn^{-2} and S^{+2} . Considerations of this kind can be applied to all crystals of the zinc blende and wurtzite types.

The radii corresponding to the maxima of the radial electron distributions for the outer shells of these atoms and ions are easily calculated from the data given by Slater¹⁾: they are as follows:

Table I.
Atomic Radii Calculated by Slater's Method (in Å. U.).

-3	-2	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$
	Be^{-2}	B^-	C	N^+	O^{+2}	
	1.71	0.95	0.66	0.51	0.41	
	Mg^{-2}	Al^-	Si	P^+	S^{+2}	Cl^{+3}
	2.23	1.53	1.46	0.93	0.78	0.67
Cu^{-3}	Zn^{-2}	Ga^-	Ge	As^+	Se^{+2}	Br^{+3}
2.76	2.00	1.57	1.30	1.10	0.96	0.85
Ag^{-3}	Cd^{-2}	In^-	Sn	Sb^+	Te^{+2}	I^{+3}
3.22	2.34	1.84	1.51	1.28	1.12	0.99

In table II, the observed interatomic distances in crystals containing tetrahedral groups of atoms are compared with the sums of the appropriate radii given in table I; the letter (C) indicates a cubic structure of the zinc blende type and (H) an hexagonal structure of the wurtzite type. When both letters are given, the crystal has both modifications and the mean interatomic distance is then given.

In the fourth column of table II, values of the ratio (R/D) are given; R is the sum of the appropriate atomic radii given in table I and D is the observed interatomic distance. These values of (R/D) can be divided into the following four groups:

- (i) For crystals formed of atoms in column 0 of table I, the average value of (R/D) is 0.99, which is in agreement with Slater's conclusion.
- (ii) For crystals formed of atoms in columns +1 and -1 of table I, the average ratio is 1.09; the observed distances are in all cases less than the sums of the calculated radii.
- (iii) For crystals formed of atoms in columns +2 and -2 of table I, the average ratio is 1.21.
- (iv) For crystals formed of atoms in columns +3 and -3 of table I, the average ratio is 1.46.

The following tentative explanation of these results is suggested: if the observed tetrahedral grouping of the atoms in these crystals is taken as evidence that the bonds are of the homopolar tetrahedral type discussed by Slater and Pauling and if the two electrons forming a homopolar bond can be regarded as belonging on the average one to each of the two atoms concerned, then in crystals like AlN , ZnS and AgI there will be in addition to the

1) J. C. Slater, Physic. Rev. **36**, 57. 1930.

Table II.

Crystal	Observed Interatomic Distances, <i>D</i>	Sum of Atomic Radii, <i>R</i>	(<i>R/D</i>)
<i>C</i> (diamond)	1.54	1.32	0.86
<i>Si</i>	2.35	2.32	0.99
<i>SiC</i>	1.89	1.82	0.96
<i>Ge</i>	2.44	2.60	1.06
<i>Sn</i> (grey)	2.80	3.02	1.08
<i>AlN</i>	1.92 (<i>H</i>)	2.04	1.06
<i>AlP</i>	2.36 (<i>C</i>)	2.46	1.04
<i>AlAs</i>	2.44 (<i>C</i>)	2.63	1.08
<i>AlSb</i>	2.60 (<i>C</i>)	2.81	1.08
<i>GaP</i>	2.36 (<i>C</i>)	2.50	1.06
<i>GaAs</i>	2.44 (<i>C</i>)	2.67	1.09
<i>GaSb</i>	2.60 (<i>C</i>)	2.85	1.10
<i>InSb</i>	2.62 (<i>C</i>)	3.12	1.19
<i>BeO</i>	1.65 (<i>H</i>)	2.12	1.28
<i>BeS</i>	2.10 (<i>C</i>)	2.49	1.19
<i>BeSe</i>	2.18 (<i>C</i>)	2.67	1.22
<i>BeTe</i>	2.43 (<i>C</i>)	2.83	1.17
<i>MgTe</i>	2.77 (<i>H</i>)	3.35	1.21
<i>ZnO</i>	1.99 (<i>H</i>)	2.41	1.21
<i>ZnS</i>	2.35 (<i>H, C</i>)	2.78	1.18
<i>ZnSe</i>	2.45 (<i>C</i>)	2.96	1.21
<i>ZnTe</i>	2.64 (<i>C</i>)	3.12	1.18
<i>CdS</i>	2.53 (<i>H, C</i>)	3.12	1.23
<i>CdSe</i>	2.63 (<i>H, C</i>)	3.30	1.25
<i>CdT</i> e	2.80 (<i>C</i>)	3.46	1.24
<i>CuCl</i>	2.34 (<i>C</i>)	3.43	1.47
<i>CuBr</i>	2.46 (<i>C</i>)	3.61	1.47
<i>CuI</i>	2.62 (<i>C</i>)	3.75	1.43
<i>AgI</i>	2.81 (<i>C, H</i>)	4.21	1.50

homopolar type of binding, an electrostatic attraction between *Al*⁺ and *N*⁺, between *Zn*⁻² and *S*⁺², etc. If this view is correct, then it would be expected that in proceeding from the *SiC* group of crystals to the *AlN*, *ZnS* and *AgI* groups, the observed interatomic distances would become increasingly smaller compared with the sums of the atomic radii (as defined above); this is actually found to be the case.

It is also of interest to consider the distance between oxygen and silicon atoms in silicates from this point of view. As W. L. Bragg¹⁾ has pointed out, in all the silicates so far analysed silicon atoms occur at the centres of tetrahedral groups of oxygen atoms, the *O—O* separation being about 2.6 Å.U.

1) W. L. Bragg, Z. Krist. 74, 237. 1930.

and the $Si-O$ separation 1.62 Å.U. The radius of the neutral oxygen atom calculated by Slater's method is 0.47 Å.U. and the radius of neutral silicon given in table I is 1.16 Å.U. The calculated separation is therefore 1.63 which agrees with the observed value within the limits of experimental error.

Physics Laboratories, University of Leeds, July, 29th, 1932.

Received August 25th, 1932.

Die Raumgruppe des Afwillits, $3 CaO \cdot 2 SiO_2 \cdot 3 H_2O$.

Von C. Gottfried, Heidelberg.

Das Mineral Afwillit¹⁾ (benannt nach seinem Entdecker A. F. Williams) von der Zusammensetzung $3 CaO \cdot 2 SiO_2 \cdot 3 H_2O$ wurde 1923 in der Dutoitspan Mine, Kimberley, in etwa 200 m Tiefe in einem großen Doleriteinschluß zusammen mit Apophyllit, Calcit und Natrolith gefunden. Die Kristalle haben monokline Symmetrie und prismatischen Habitus; sie sind parallel der b -Achse gestreckt. Das kristallographische Achsenverhältnis wurde gefunden zu $a:b:c = 2,097:1:2,384$, $\beta = 98^\circ 26'$. — Die Kristalle sind sehr gut spaltbar nach (001), nur unvollkommen nach (100). Die Hauptentwicklung der Kristallform ist in der Ortho-Zone, dagegen sind Endflächen und Formen in der Zone der c -Achse nur sehr schwach entwickelt.

Die Dichte in Benzin bei 18°C wurde zu 2,630 gefunden.

Zur Feststellung der Kristallklasse wurde ein Plättchen, das senkrecht zu (040) geschnitten war, auf Piezoelektrizität²⁾ untersucht. Es wurde deutlich piezoelektrisches Verhalten nachgewiesen, so daß als Kristallklasse nur die monoklin-sphenoidische C_2 in Frage kommt.

Eine Laue-Aufnahme senkrecht (001) zeigte deutlich monokline Symmetrie.

Zur Festlegung der Elementarkörperdimensionen wurden Drehkristallaufnahmen um die drei Hauptachsen angefertigt. Aus diesen, sowie aus den unten erwähnten Aufnahmen mit dem Weissenberg-Goniometer wurden die folgenden Identitätsperioden bestimmt:

$$a = 11,39 \text{ \AA}.$$

$$b = 5,47 \text{ \AA}.$$

$$c = 13,09 \text{ \AA}.$$

Hieraus errechnet sich ein Achsenverhältnis von $a:b:c = 2,08:1:2,39$, was mit dem kristallographischen gut übereinstimmt.

Aus den Elementarkörperkanten und dem Winkel β errechnet sich ein Elementarvolumen von 806 \AA^3 . In diesem Elementarbereich sind vier Moleküle $3 CaO \cdot 2 SiO_2 \cdot 3 H_2O$ enthalten.

1) Min. Mag. 20, 277—285. 1925.

2) Herrn Prof. Dr.-Ing. Meißner, welcher die Freundlichkeit hatte, diese Untersuchungen im Forschungslaboratorium der A. E. G. ausführen zu lassen, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen.

Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden Weissenberg-Aufnahmen der Äquatoren und der ersten Schichtlinien der drei Hauptrichtungen [100], [010] und [001] angefertigt. Die Auswertung der Diagramme ergab die folgenden gesetzmäßigen Auslöschungen:

$h00$	ist ausgelöscht für	h	ungerade
$0k0$	«	k	«
$00l$	«	l	«
$h0l$	«	$h + l$	«

Hieraus ergibt sich, daß weder Innenzentrierung vorliegt, noch daß die Flächen (001) und (100) zentriert sind. Durch eine Drehkristallaufnahme um die Flächendiagonale von (010) wurde weiter festgestellt, daß auch diese Fläche nicht zentriert ist. Dem Afwillit liegt demnach das einfache-primitive Translationsgitter Γ_m zugrunde. In C_2 kommen als Raumgruppen daher nur C_2^1 und C_2^2 in Frage. Während in C_2^1 keinerlei Auslöschungen verlangt werden, ist in C_2^2 00l ausgelöscht für l ungerade. Experimentell sind jedoch außer dieser verlangten Auslöschung noch einige weitere Auslöschungen beobachtet worden. Zieht man noch die beiden anderen monoklinen Kristallklassen in den Kreis der Betrachtung, so findet man, daß die beobachteten Auslöschungen von der Raumgruppe C_{2h}^5 verlangt werden. Dieser Raumgruppe widerspricht jedoch die Polarität des Kristalles. Als wahre Raumgruppe muß daher C_2^2 angenommen werden; die weiteren beobachteten Auslöschungen hätte man dann durch die Annahme zu erklären, daß die spezielle Atomverteilung im Gitter sich einer solchen der Raumgruppe C_{2h}^5 nahezu anpaßt, jedoch nicht weit genug, um die Polarität verschwinden zu lassen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem angefertigt.

Heidelberg, August 1932.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen am 25. August 1932.

Die Struktur des α -Zinkhydroxyds.

Von W. Feitknecht.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß Zinkhydroxyd in nicht weniger als fünf verschiedenen kristallisierten Formen auftreten kann¹⁾. Von diesen verschiedenen Modifikationen bildet nur die stabilste, die rhombische größere wohlausgebildete Kristalle. Ihre Struktur ist von Gottfried und Mark bestimmt worden²⁾. Die übrigen Modifikationen werden nur als Somatoide³⁾ oder als Pseudomorphosen erhalten.

1) Feitknecht, Helv. chim. Acta 13, 314. 1930.

2) Z. Krist. 65, 416, 1927.

3) Unter Somatoiden versteht man nach V. Kohlschütter und C. Egg die bei den verschiedensten natürlichen und künstlichen Produkten auftretenden kristallinen Gebilde, die sich durch ihre individuelle Begrenzung, den symmetrischen

Von den Hydroxyden zweiwertiger Metalle kristallisiert eine ganze Reihe im C 6-Typ¹⁾. Natta und Passerini²⁾ fanden, daß sich Zinkhydroxyd in einigen im C 6-Typ kristallisierenden Hydroxyden in beträchtlichen Mengen löst. Unter Annahme der Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes berechneten sie als Dimensionen für die Elementarzelle eines hypothetischen Zinkhydroxyds vom C 6-Typ a zu etwa 3,05 und $c:a$ zu etwa 1,6.

Es lag nahe, zu vermuten, daß eines der vier kristallisierten Zinkhydroxyde unbekannter Struktur dem C 6-Typ entspricht. Deshalb wurde versucht, ihre Debye-Scherrer-Diagramme mit Hilfe der Hullschen Kurven hexagonal zu beziffern. Dies gelang einzig bei der als α -Zinkhydroxyd bezeichneten Modifikation.

α -Zinkhydroxyd kann, wie früher näher ausgeführt³⁾, nur durch Auslaugen von basischen Zinksalzen erhalten werden, tritt also stets in Pseudomorphosen auf. Man erhält sehr linienarme Debye-Scherrer-Diagramme. In Tabelle I sind die Resultate eines Filmes von einem α -Hydroxyd, das durch Auslaugen von basischem Jodid erhalten worden war, zusammengestellt. Man erkennt, daß fast ausschließlich Reflexe an Prismenflächen auftreten. Aus der Lage dieser Ringe wurde a mit Hilfe der quadratischen Formel berechnet (vgl. Tab. I letzte Spalte) und ergab sich im Mittel zu 3,14 Å.

Tabelle I.
Zinkhydroxyd aus basischem Jodid⁴⁾.

Nr.	λ	$\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	Indizes	Intens.	a
1	1,39	0,064	0,064	10.0	sch	3,14
2	1,54	0,081	0,080	10.0	st	3,13
3	1,54	0,091	0,090	00.1(2)	sch	$c:a = 1,63$
4	1,54	0,107	0,102	10.1	ssch	$c:a = 1,63$
5	1,39	0,198	0,196	11.0	sch	3,12
6	1,54	0,238	0,239	11.0	st	3,15
7	1,54	0,321	0,321	10.0(2)	msch	3,14
8	1,54	0,560	0,560	12.0	sch	3,14
9	1,54	0,720	0,720	10.0(3)	ssch	3,14

Die intensiven, von den Prismenflächen herrührenden Reflexe wurden bei sämtlichen Aufnahmen von Hydroxyden, die durch Auslaugen der

Bau und die regelmäßige innere Gliederung auszeichnen. Es handelt sich dabei nicht um einheitliche Kristalle, die durch irgendwelche zufällige Störungen bei der Stoffzufuhr verzerrt sind, sondern um Formen, die für bestimmte Stoffarten und Bildungsvorgänge ganz typisch und reproduzierbar sind. Dazu gehören beispielsweise viele als »Sphärolithe«, »Globulite«, »Margarite«, »Longulite« usw. bezeichnete Formen. Vgl. V. Kohlschütter, C. Egg und M. Bobtelsky. Helv. chim. Acta 8, 457. 1925; V. Kohlschütter, Koll. Z. 50, 1. 1930.

1) Vgl. Strukturbericht. 2) Gazz. chim. Ital. 18, 597. 1928.

3) Feitknecht, Helv. chim. Acta 13, 214. 1930.

4) Aufgenommen mit Seemannapparatur, Kupfer als Antikathode, Kamera-durchmesser 5,72 cm.

verschiedensten basischen Salze erhalten worden waren, beobachtet. Die übrigen, meist viel schwächeren Ringe waren verschieden je nach dem Ausgangsmaterial. Sie lassen sich fast sämtlich auf Verunreinigungen durch noch nicht zersetzes basisches Salz oder basisches Carbonat zurückführen. Die letzten Reste von basischem Salz lassen sich nur sehr schwer zersetzen und bei längerem Behandeln mit Wasser beginnt das α -Hydroxyd in Oxyd überzugehen. Ferner nimmt es sehr leicht Kohlensäure auf unter Bildung von basischem Salz.

Die Hydroxyde aus basischem Nitrat und basischem Bromid zeigen neben den intensiven Reflexen an den Prismenflächen und schwachen von Verunreinigungen herrührenden überhaupt keine Ringe. Beim Hydroxyd aus basischem Jodid treten noch zwei schwache Reflexe auf (Nr. 3 und 4 der Tab.), die bei einem Achsenverhältnis von $c : a = 1,63$ als 00.1 (2) und 10.1 gedeutet werden können. Dieses Achsenverhältnis, sowie der oben angegebene Wert für a stimmen befriedigend mit den von Natta und Passerini errechneten Dimensionen der Elementarzelle des rhomboedrischen Zinkhydroxyds überein, so daß wir das α -Zinkhydroxyd als die gesuchte Form vom C 6-Typ ansprechen dürfen.

Das Fehlen so vieler Reflexe von Basis und Prismenflächen und die geringe Intensität der vorhandenen kann nicht als eine Folge gesetzmäßiger Auslöschung gedeutet werden. Es muß vielmehr die unvollständige Ausbildung der Mikrokristalle des α -Zinkhydroxyds verantwortlich gemacht werden. Es scheint, daß, während die Atomabstände in den a -Richtungen konstant sind, sie in der c -Richtung um einen bestimmten Mittelwert herum schwanken. Es läßt sich vorstellen, daß das Zinkhydroxyd riesige Schichtenmoleküle bildet, wie die übrigen Hydroxyde des C 6-Typs, und daß auch die Schichten so gelagert sind, daß immer die Zinkatome bzw. OH-Gruppen genau übereinanderliegen, daß aber der Abstand der einzelnen Schichten von einander nicht vollkommen konstant ist.

Diese Art von Struktur steht im Zusammenhang mit der Bildungsweise aus basischen Salzen, worauf bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden soll. Auch die geringe Beständigkeit, der leichte Übergang in Oxyd und die Eigenschaft, beim Pulverisieren amorph zu werden, sind damit im Einklang.

Unter diesen Umständen wird eine genaue Strukturdiskussion auf Grund der Intensitäten der Debye-Scherrer-Diagramme unmöglich. Die gute Übereinstimmung der Größe der Elementarzelle mit der aus Isomorphiebeziehungen erwarteten dürfte aber genügen, um dem α -Zinkhydroxyd den C 6-Typ zuzuschreiben. Diese Annahme wird weiter erhärtet durch die Analogie der Struktur der basischen Salze des Zinks und der der übrigen zweiwertigen Metalle, die Hydroxyde vom C 6-Typ geben¹⁾.

Die große Unbeständigkeit und die unvollkommene Ausbildung der α -Modifikation stehen zweifellos in Beziehung zur stark ausgeprägten Polymorphie des Zinkhydroxyds. Goldschmidt²⁾ hat hervorgehoben, daß Polymorphie mit Vorliebe an der Grenze einer isomorphen Reihe auftritt,

1) Mitt. Schweiz. Nat. Ges. 1932, ausführlicher demnächst in den Helv. chim. Acta. 2) Vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1283. 1927.

an der durch Substitution Morphotropie stattfindet, und hat an einigen Beispielen ausgeführt, daß sie im wesentlichen eine Folge des Größenverhältnisses der Gitterbausteine ist.

Beim Zinkhydroxyd kann offenbar nicht das Größenverhältnis ausschlaggebend sein, denn das Zinkion fügt sich seiner Größe nach zwanglos in die Reihe der hier in Betracht kommenden zweiwertigen Metallionen ein. Die Polymorphie muß ihre Ursache vielmehr in der stark polarisierenden Wirkung, die das Zinkion auf das Hydroxylion ausübt, haben, die sich auch im ausgeprägt amphoteren Charakter des Zinkhydroxyds äußert, einer Eigenschaft, die den übrigen isomorphen zweiwertigen Hydroxyden fast ganz abgeht.

Zusammenfassung.

1. Das α -Zinkhydroxyd entspricht der mit den übrigen Hydroxyden zweiwertiger Metalle isomorphen Form vom C 6-Typ. Es kann nur in unvollkommener Ausbildung erhalten werden, $a = 3,14 \text{ \AA}$, c schwankend, mittlerer Wert für $c : a = 1,63$.

2. Die Polymorphie des Zinkhydroxyds ist eine Folge der stark polarisierenden Wirkung des Zinkions auf das Hydroxylion.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Eingegangen den 6. Sept. 1932.

Strukturelle und morphologische Zusammenhänge bei Erzen vom Formeltyp ABC_2 .

I. Die Struktur von Wolfsbergit $CuSbS_2$ und Emplektit $CuBiS_2$
und deren Beziehungen zu der Struktur von Antimonit Sb_2S_3 .

Mitteilungen aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der
Universität Leipzig, Nr. 327.

Von

Wilhelm Hofmann in Leipzig.

(Mit 5 Textfiguren.)

Wolfsbergit (Kupferantimonglanz, Chalkostibit) und Emplektit (Kupferwismutglanz), beides seltene Mineralien, kristallisieren in der rhombisch holoedrischen Kristallklasse. Über ihre kristallographischen Beziehungen liegen, trotz manchen diesbezüglichen Überlegungen, keine einheitlichen Angaben vor. Eine strukturelle Untersuchung erschien daher von Interesse.

Das weitergehende Ziel dieser und der folgenden Arbeit war, Beiträge zu liefern zu der Kristallchemie der Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts.

Nur eine diesbezügliche Strukturbestimmung — des Tetraedrits Cu_3SbS_3 durch F. Machatschki (17, 18) — ist dem Verfasser bekannt geworden. Eine systematische Untersuchung des für unsere Kenntnis von den Erzen so wichtigen Gebietes nach kristallstrukturellen Gesichtspunkten erscheint sehr erwünscht.

I. Material.

Wolfsbergitkristalle (Fig. 1) sind tafelig nach der Basis, die zugleich Spaltfläche ist, und gestreckt nach der *b*-Achse. Die Flächen dieser Zone sind horizontal gestreift (12).

Die Untersuchung wurde durchgeführt mit einem aus der Mineralogischen Sammlung der Bergakademie Freiberg entnommenen Kristallfragment von Guadiz, Spanien, das der Arbeit von Breithaupt (12) aus dem Jahre 1857 entstammt¹⁾, sowie mit einem Kristall von Rar

¹⁾ Nr. 5629 G. 8,4 der Freiberger Sammlung.

eb Anz (Marokko) (31). Letzterer war bis in eine Tiefe von rund $\frac{1}{2}$ mm in Kupferlasur umgewandelt, erwies sich aber nach Abschleifen dieser Schicht als einheitlich. Ferner stand mir das von H. Laspeyres (16) untersuchte Originalmaterial von Wolfsberg (Harz) aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn zur Verfügung. Das Vorkommen von Wolfsberg wurde durch H. Rose, das von Guadiz durch Th. Richter analysiert (5, 12). Die Analysen stimmen gut auf die angegebene chemische Formel. Analysen von marokkanischen Kristallen sind dem Verfasser nicht bekannt geworden, doch zeigte die Röntgenuntersuchung Identität mit den anderweitigen Vorkommen.

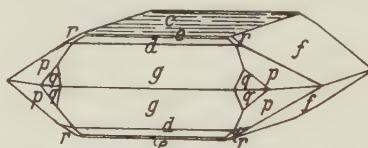


Fig. 1. Wolfsbergit von Wolfsberg nach Laspeyres (16).

<i>c</i>	<i>e</i>	<i>d</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	Bezeichnung in Figur
(001)	(3.0.14)	(102)	(101)	(016)	(327)	(413)	(118)	(<i>h k l</i>)
(001)	(307)	(101)	(201)	(011)	(6.42·7)	(863)	(134)	(<i>h'k'l'</i>)

Die Indizes (*h'k'l'*) entsprechen der Aufstellung von Penfield, (*hkl*) den röntgenographisch gefundenen Achsen.

Erläuterung: Die Figur gibt den gewöhnlichen Habitus der Wolfsbergitkristalle wieder und ist wichtig wegen der später erörterten Beziehungen zwischen Morphologie und Struktur.

Emplektitkristalle (12) sind nadelig nach der *b*-Achse. Die Flächen dieser Zone, unter denen die Basis, ebenfalls Spaltfläche, vorherrscht, sind horizontal gestreift. Zur Röntgenuntersuchung wurden zwei Kristallnadeln aus Grube Himmelfahrt, Freiberg¹), sowie einige Spaltstückchen aus einer Stufe von Schwarzenberg verwendet. Letzteres Vorkommen wurde von R. Schneider (5, 12) analysiert.

II. Kristallsystem.

Ein Kristall von Emplektit wurde auf dem Fedorowtisch, ungefähr parallel einer Drehachse, befestigt und senkrecht zur Nadelachse durch-

¹) Nr. 5638 E. 2,2 der Freiberger Sammlung.

strahlt (28). Das Lauediagramm war symmetrisch in bezug auf die Ebene senkrecht zur Nadelrichtung, (010). Die Orientierung der Zone ($h0l$) gegenüber dem Röntgenstrahl wurde durch Auswertung des Diagrammes festgestellt. Durch Drehen des Fedorowtisches um die der Nadelrichtung parallele Achse wurde die *c*-Achse des Kristalles in die Durchstrahlungsrichtung eingestellt. Dadurch wurde das Vorhandensein einer zweiten Symmetrieebene, (100), und damit die Zugehörigkeit zum rhombischen Kristallsystem sichergestellt. Für Wolfsbergit erübrigte sich diese Feststellung, da hier umfangreiche kristallographische Messungen vorliegen (12) und die monochromatischen Aufnahmen, vor allem nach der Weißenbergmethode, zum gleichen Ergebnis führten. Auch das optische Verhalten im auffallenden Lichte (29) steht hiermit in Übereinstimmung.

III. Elementarzelle.

Die Vermessung der Elementarzelle geschah mittels der Schieboldschen Schwenkmethode bei gleichzeitiger Verwendung von Kalkspat oder Gips als Vergleichssubstanz, wodurch sich eine Genauigkeit von rund 0,2% erzielen lässt (26). Da nur in einigen Fällen die notwendigen äußereren Flächen als Wachstumsflächen vorhanden waren oder angeschliffen werden konnten, wurde auch die Weißenbergmethode zur genaueren Bestimmung der Netzebenenabstände herangezogen¹⁾. Die durch die endliche Größe des Kristalles verursachte Linienverschiebung macht sich am meisten bei niedrigen Glanzwinkeln bemerkbar, während sie für den Fall der vollkommenen Rückstrahlung ($\alpha \rightarrow 90^\circ$) verschwindet. Es wurden daher sehr kleine Kriställchen, mit einem Durchmesser von weniger als 1 mm verwendet und nur Glanzwinkel über 30° zur Auswertung herangezogen. Der Radius der Weißenbergkassette betrug 5,73 cm. Um Fehler der Kamera zu eliminieren, wurde eine Eichaufnahme mit einem 0,2 mm dicken Steinsalzstäbchen gemacht und für die verschiedenen Punkte des zweidimensionalen Filmes die Korrektur berechnet. Die Genauigkeit der Methode richtet sich vor allem nach der Dicke des verwendeten Kristalles und wird ebenfalls mit rund 0,2% angesetzt. Das Ergebnis der Messungen findet sich in Tab. I u. II.

1) Die Anregung hierzu verdanke ich Herrn Professor Dr. E. Schiebold. Die vorgeschlagene vollkommene Form des Verfahrens — Bestäubung des ganzen Kristalles mit einer geeigneten Vergleichssubstanz — konnte vorläufig in Anbetracht der Kostbarkeit des Materials nicht angewendet werden.

Tabelle I.
Netzebenenabstände in Å.
Schwenkmethode: *Mo-K*-Strahlung, Weißenbergmethode: *Cu-K*-Strahlung.
Wolfsbergit, Wolfsberg.

d_{100}	d_{010}	d_{001}
6,00 ₉ 6,00 ₈ 6,00 ₈ (Weißenb.)	3,78 ₇ 3,78 ₂ 3,78 ₄ (Schwenkmeth.)	14,43 ₈ 14,42 ₃ 14,43 ₈ 14,49 ₅ 14,46 ₅ 14,47 ₈ (Schwenkmeth.) (Weißenb.)
Wolfsbergit, Guadiz.		
—	—	14,44 ₁ 14,48 ₄ 14,42 ₃ 14,44 ₂ 14,47 ₆ (Schwenkmeth.)
Emplektit, Schwarzenberg.		
6,42 ₄ 6,42 ₅ 6,42 ₅ (Weißenb.)	3,88 ₀ 3,90 ₀ (Weißenb.)	14,50 ₈ 14,51 ₅ (Weißenb.)
Emplektit, Himmelfahrt.		
6,42 ₃ 6,42 ₃ 6,42 ₇ 6,41 ₉ (Weißenb.)	—	—

Tabelle II.
Gitterkonstanten von Wolfsbergit (Wolfsberg) und
Emplektit (Schwarzenberg).

$a_0 \pm 0,01$	$b_0 \pm 0,01$	$c_0 \pm 0,03$
6,00 ₈ Å	3,78 ₄ Å	14,45 ₆ Å
6,42 ₅	3,89 ₀	14,51 ₂

Wolfsbergit

Emplektit

Schichtlinienaufnahmen um die drei Achsen, von Emplektit und Wolfsbergit, ergaben auch bei langer Belichtungszeit keine Zwischenschichtlinien, so daß kein Grund vorliegt, eine größere als die ange-

gebene Elementarzelle anzunehmen. Es wird unten gezeigt werden, daß die Kupfer- und Antimon(Wismut-)atome Gitter mit ungefähr zentrierten Flächen (100) bilden. Die Intensitäten der Reflexe (hkl), für welche $k + l$ ungerade, sind daher vor allem der Wirkung des Schwefels zuzuschreiben und erreichen nur einen mäßigen Betrag; doch lassen auch sie sich ausnahmslos auf Grund der angegebenen Gitterkonstanten indizieren.

Das röntgenographisch bestimmte Achsenverhältnis von Wolfsbergit ist $a:b:c = 1,588 : 1 : 3,820$. Das von Penfield für Kristalle von Huanchaca (25) angegebene kristallographische Achsenverhältnis geht nach Vergrößerung von a um das Dreifache, von c um das Sechsfache, über in $a:b:c = 1,5936 : 1 : 3,8373$; die Messungen von Laspeyres an Kristallen von Wolfsberg führen in gleicher Weise zu dem Achsenverhältnis $1,5849 : 1 : 3,8184$, das mit dem röntgenographisch gefundenen sehr gut übereinstimmt. Die der Aufstellung von Penfield entsprechenden Indizes ($h'k'l'$) sind demnach zu ersetzen durch $h = 3h'$, $k = k'$, $l = 6l'$. Dadurch wird eine bemerkenswerte Vereinfachung der Indizes erzielt. In 5 von 32 Fällen (12) ergeben sich dagegen komplizierte Symbole, nämlich (9·5·24), (12·7·24), (12·7·30), (12·7·36), (3·0·14). Sie sind wahrscheinlich durch einfachere Indizes zu ersetzen.

Für Emplektit erhält man aus den röntgenographischen Daten das Achsenverhältnis $a:b:c = 1,573 : 1 : 3,729$. Das kristallographische Achsenverhältnis Weisbachs (12) führt nach Vergrößerung von a um das $\frac{12}{5}$ -fache, von c um das Sechsfache zu den Werten $a:b:c = 1,563 : 1 : 3,7536$. Die Transformationsformel lautet $h = 12h'$, $k = 5k'$, $l = 30l'$. Auch hier tritt durch Ausführung der Transformation eine Vereinfachung der Indizes ein, wenn man die 3 (von 10) Flächensymbole (4·0·15), (405), (14·0·5) umwandelt in (104), (101)¹, (301)¹). Die kristallographischen Messungen an Emplektit stehen infolge der Seltenheit des Materials und der stärker hervortretenden Kombinationsstreifung der Zone [010] an Genauigkeit hinter den Messungen an Wolfsbergit und hinter den röntgenographischen Messungen zurück, wodurch sich die verschiedenen angeführten Unstimmigkeiten erklären.

Die schon früher von einigen Forschern vermutete Isomorphie von Wolfsbergit und Emplektit wird durch die röntgenographischen Messungen erwiesen. In der Elementarzelle sind vier Moleküle $CuSbS_2$, bzw. $CuBiS_2$, enthalten. Mit dieser Zahl und den oben angegebenen Gitterkonstanten berechnet man die Dichte von Wolfsbergit und Emplektit zu 5,01^a, bzw. 6,42^a ($m_H = 1,65 \cdot 10^{-24} g$). In der Literatur finden sich die Werte 4,8 — 5,0, bzw. 6,3 — 6,5^b.

¹⁾ Die Winkel werden von Weisbach im allgemeinen nur auf 1° genau angegeben, so daß die Abweichungen der für die umgewandelten Indizes berechneten Daten von den beobachteten innerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegen. Die Abweichungen sind zum Teil geringer als bei Weisbach.

²⁾ Der von Weisbach »versuchsweise« bestimmte Wert von 5,18 dürfte falsch sein. Das Material enthielt rund 30% Quarz (32).

IV. Raumgruppe und Strukturdiskussion.

Bei der Seltenheit des Materials und der geringen Zahl der äußerlich erkennbaren kristallographischen Elemente bereitete die Einstellung der Präparate für Röntgenaufnahmen naturgemäß gewisse Schwierigkeiten, sie ließ sich aber in allen Fällen einwandfrei durchführen, so daß die Richtigkeit der Indizierung der Diagramme außer jedem Zweifel steht.

Weißbergaufnahmen mit Kupfer- oder Molybdänstrahlung der je drei Prismenzonen von Wolfsbergit (Guadiz) und Emplektit, ferner Schwenkaufnahmen nach E. Schiebold mit *Mo*-Strahlung von Wolfsbergit (Rar eb Anz): (100) um b, c ; (010) um c, a ; von Wolfsbergit (Guadiz): (001) um a , mit einem Schwenkbereich von 30° , lieferten folgendes Ergebnis:

- (0 kl): ausgelöscht, wenn $k + l$ ungerade,
- ($h0l$): keine gesetzmäßigen Auslöschungen beobachtet,
- ($hk0$): ausgelöscht, wenn h ungerade,
- (hkl): keine gesetzmäßigen Auslöschungen beobachtet.

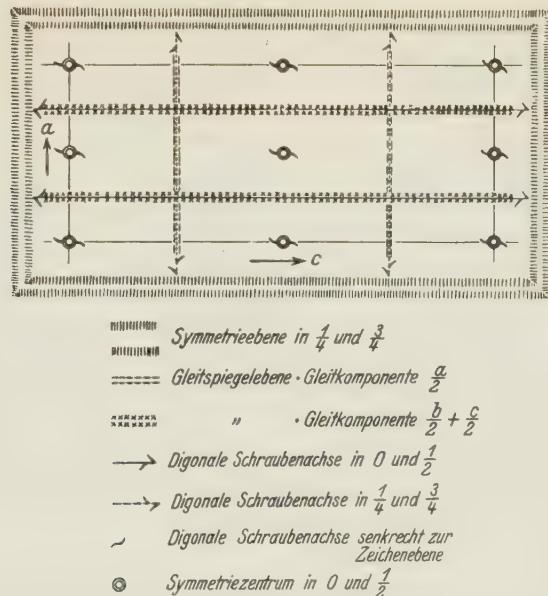
Hieraus resultiert für Wolfsbergit und Emplektit die einfach rhombische Translationsgruppe, als wahrscheinlichste Raumgruppen ergeben sich C_{2v}^9 und V_h^{16} , wobei

$(100)_\frac{1}{4}, (100)_\frac{1}{4}$ Gleitspielebenen, Gleitkomponente $\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$,

$(001)_\frac{1}{4}, (001)_\frac{1}{4}$ Gleitspielebenen, Gleitkomponente $\frac{a}{2}$.

Die Raumgruppe V_h^{16} geht aus der Raumgruppe C_{2v}^9 hervor, wenn man zu dieser Spielebenen $(010)_\frac{1}{4}, (010)_\frac{1}{4}$ hinzufügt.

Verfasser hat der Strukturdiskussion und den Intensitätsberechnungen die Raumgruppe V_h^{16} zugrunde gelegt, da der kristallographische Befund bei Wolfsbergit für die rhombisch holohedrische Kristallklasse spricht (Fig. 1). In der Tatsache, daß auf dieser Basis eine Struktur abgeleitet wurde, die in bester Übereinstimmung mit den Röntgenintensitäten und mit den geometrischen Anschauungen über den Bau derartiger Strukturen steht, mag eine weitere Stütze für die Raumgruppe V_h^{16} erblickt werden. Diese wird ferner erhärtet durch die strukturellen Beziehungen von Emplektit und Wolfsbergit zu Antimonit und die dort jüngst (30) auf Grund von Ätzversuchen gebrachte Bestätigung der Raumgruppe V_h^{16} .

Fig. 2. Symmetrieelemente der Raumgruppe V_h^{16} , für Wolfsbergit und Emplektit (27).

Die Symmetrieelemente dieser Raumgruppe sind in Fig. 2 veranschaulicht. Die analytische Beschreibung ergibt sich aus der von Niggli (49) angegebenen durch zyklische Vertauschung, indem a, b, c übergehen in c, a, b . Die allgemeine Punktlage ist achtzählig, mit folgenden zusammengehörigen Koordinatenwerten:

$$(m, n, p), (\bar{m}, n + \frac{1}{2}, \bar{p}), (m + \frac{1}{2}, \bar{n} + \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2}), (\bar{m} + \frac{1}{2}, \bar{n}, p + \frac{1}{2}), \\ (\bar{m}, \bar{n}, \bar{p}), (m, \bar{n} + \frac{1}{2}, p), (\bar{m} + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}), (m + \frac{1}{2}, n, \bar{p} + \frac{1}{2}).$$

Die Strukturamplitude der allgemeinen Punktlage lautet:

$$\begin{aligned} l+h \text{ gerade} & \left\{ \begin{array}{ll} k \text{ gerade:} & 8\psi \cos 2\pi mh \cos 2\pi nk \cos 2\pi pl, \\ k \text{ ungerade:} & -8\psi \sin 2\pi mh \sin 2\pi nk \cos 2\pi pl, \end{array} \right. \\ l+h \text{ ungerade} & \left\{ \begin{array}{ll} k \text{ gerade:} & -8\psi \sin 2\pi mh \cos 2\pi nk \sin 2\pi pl, \\ k \text{ ungerade:} & -8\psi \cos 2\pi mh \sin 2\pi nk \sin 2\pi pl. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Die Strukturamplituden der Prismenflächen seien nochmals besonders angeführt:

$$\begin{aligned} (0kl) & \left\{ \begin{array}{ll} l \text{ gerade, } k \text{ gerade:} & 8\psi \cos 2\pi nk \cos 2\pi pl, \\ l \text{ ungerade, } k \text{ ungerade:} & -8\psi \sin 2\pi nk \sin 2\pi pl. \end{array} \right. \\ (h0l) & \left\{ \begin{array}{ll} l+h \text{ gerade:} & 8\psi \cos 2\pi mh \cos 2\pi pl, \\ l+h \text{ ungerade:} & -8\psi \sin 2\pi mh \sin 2\pi pl. \end{array} \right. \\ (hk0) & \left\{ \begin{array}{ll} h \text{ gerade, } k \text{ gerade:} & 8\psi \cos 2\pi mh \cos 2\pi nk, \\ h \text{ gerade, } k \text{ ungerade:} & -8\psi \sin 2\pi mh \sin 2\pi nk. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Als spezielle Punktlagen sind vorhanden zweierlei Arten von Symmetriezentren, nämlich

(4a) $(0, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ einerseits,

(4b) $(0, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ anderseits.

Die Zähligkeit ist vier, die Zahl der Freiheitsgrade = 0.

Die Zähligkeit vier kommt ferner der Lage in den Spiegelebenen zu (4). Die Zahl der Freiheitsgrade ist zwei. Es gehören z. B. zusammen die Koordinaten $(m, \frac{1}{2}, p)$, $(\bar{m}, \frac{1}{2}, \bar{p})$, $(m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2})$, $(\bar{m} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2})$. Die Strukturamplitude dieser Punktlage unterscheidet sich nur durch den Faktor 4, an Stelle von 8, von der der allgemeinen Punktlage.

In der Elementarzelle von Wolfsbergit sind vorhanden: 4 Cu, 4 Sb, 8 S. Die Cu- und Sb-Atome nehmen eine der vierzähligen Lagen (4a, 4b, 4), die 8 S-Atome zwei vierzählige Lagen oder die allgemeine achtzählige Punktlage ein. Die Lagen (4a) und (4b) bilden Gitter von der Form des Elementarparallelepipeds mit zentrierter Fläche (010), zentrierten Kanten [010] und mit Innenzentrierung. Wegen der geringen Größe der [010]-Kanten (3,78 Å) ist der kürzeste Abstand strukturell gleichwertiger Atome nur 1,89 Å, so daß eine Besetzung der beiden Punktlagen durch Metallatome nach den bisherigen Erfahrungen der Strukturforschung ausgeschlossen erscheint. Die Cu- und Sb-Atome befinden sich somit in je einer vierzähligen Lage (4) in den Symmetrieebenen.

Auch für die Schwefelatome erscheinen die Lagen (4a, 4b) zum mindesten als sehr unwahrscheinlich, da der kürzeste Abstand von Schwefelatomen in Kristallgittern bisher experimentell zu 2,05 Å (7,8) bestimmt wurde. Aus dem gleichen Grunde ist die allgemeine Punktlage abzulehnen, da hier wegen der Aufeinanderfolge von Symmetrieebenen in Richtung der b-Achse in einem Abstande von nur 1,89 Å der kürzeste Abstand strukturell gleichwertiger Atome $\leq 1,89$ Å. Die acht Schwefelatome der Elementarzelle sind somit auf zwei vierzählige Punktlagen (4) in den Spiegelebenen, mit je zwei Freiheitsgraden, zu verteilen.

Die ausschließliche Besetzung der Ebenen (010)₄, (010)₄ durch Atome hat in bezug auf die Röntgeninterferenzen folgende Konsequenzen:

1. Die Reflexe (0k0) müssen normalen Intensitätsabfall zeigen.
2. Reflexe ($h \cdot k + 2 \cdot l$), ($h \cdot k + 4 \cdot l$) usw. müssen bis auf die Verschiedenheit der Winkelkoeffizienten die gleiche Intensität wie die Reflexe (hkl) besitzen. Dies folgt aus dem Ausdruck des Strukturfaktors, dessen zweites Glied, $\sin 2\pi n k$, bzw. $\cos 2\pi n k$, für $n = \frac{1}{2}$ und $n = \frac{3}{4}$ bei einer Zunahme von k um 2 nur sein Vorzeichen umkehrt.

Beide Konsequenzen wurden in einer großen Zahl von Aufnahmen bestätigt gefunden, jene für die allein beobachtbaren Reflexe (020), (040), (060), diese nicht nur für die starken Reflexe, zu denen die Antimonatome einen beträchtlichen Beitrag liefern, sondern auch für die schwachen Interferenzen, an deren Zustandekommen die Schwei-

felatome maßgebend beteiligt sind. Man beachte z. B. (002), (004), (006), bzw. (022), (024), (026) in Tab. III u. VII. Dies bildet die unmittelbare experimentelle Stütze für die Richtigkeit der durchgeföhrten Strukturdiskussion.

Die Struktur von Wolfsbergit (und Emplektit) wird somit prinzipiell folgendermaßen beschrieben:

$$\begin{array}{ll} 4 Cu: u_1, \pm \frac{1}{4}, w_1, \text{ usw.}, & 4 S_I: u_3, \pm \frac{1}{4}, w_3, \text{ usw.}, \\ 4 Sb: u_2, \pm \frac{1}{4}, w_2, \text{ usw.}, & 4 S_{II}: u_4, \pm \frac{1}{4}, w_4, \text{ usw.} \end{array}$$

Auf Grund der Symmetrieverhältnisse kann hierbei für sämtliche w -Parameter die Einschränkung gemacht werden: $0 \leq w \leq 0,25$. Man ersieht ferner aus der Projektion der Raumgruppe V_h^{16} (Fig. 2), daß alle acht Symmetriezentren gleichartig bezüglich der übrigen Symmetrieelemente liegen. Es ist demnach für die analytische Darstellung der Struktur gleichgültig, welches Symmetriezentrum wir als Koordinatenursprung wählen. Wir legen diesen zweckmäßigerweise so, daß die $\frac{y}{b}$ -Koordinate von $Sb = \frac{1}{4}$ wird und die weitere Einschränkung gilt: $0 \leq u_2 \leq \frac{1}{4}$. Dagegen können die übrigen u -Parameter alle Werte zwischen 0 und 1 besitzen, die übrigen $\frac{y}{b}$ -Koordinaten können $= \frac{1}{4}$ oder $= \frac{3}{4}$ sein.

V. Bestimmung der acht Parameter, u_1-u_4, w_1-w_4 .

Allgemeines.

Die Parameterbestimmung wurde nur mit Hilfe der Röntgenintensitäten durchgeföhr. Folgende Arbeitsprinzipien wurden dabei zu Hilfe gezogen:

1. Das Emplektitgitter kann bezüglich der groben Interferenzeffekte als Wolfsbergitgitter aufgefaßt werden, mit einem Zusatzgebilde vom Streuvermögen $\Delta\psi = \psi_{Bi} - \psi_{Sb}$ in den Punktlagen des Antimons. Mit diesem Prinzip der zusätzlichen Streuamplitude (13, 14, ferner 11) hatte Verfasser die Strukturbestimmung der Tuttonischen Salze durchgeföhr. Bei seiner Anwendung ist zu berücksichtigen, daß Reflexe mit gleicher absoluter Amplitude wegen der stärkeren Absorption (3) bei Emplektit geringere Intensität besitzen als bei Wolfsbergit.

2. An dem Zustandekommen der stärksten Reflexionen ist das Antimon mit seiner hohen Ordnungszahl ($Z = 51$) maßgebend beteiligt.

3. Verschwindet ein Reflex nahezu oder vollständig, zu dem die Antimonatome allein einen beträchtlichen Beitrag liefern, so wird

der Anteil der Kupferatome ($Z = 29$) an der Strukturamplitude im allgemeinen entgegengesetztes Vorzeichen haben.

4. Prinzip 2 und 3 kann im Einzelfalle mit Rücksicht auf die Wirkung des Schwefels ($Z = 16$) falsch sein, wird sich aber bei Betrachtung mehrerer Fälle im Durchschnitt als richtig erweisen.

Für die Technik der Parameterbestimmung war es zweckmäßig, statt der Größen u_i, w_i die Größen $\xi_i = 2\pi u_i, \zeta_i = 2\pi w_i$ zu verwenden.

Bestimmung von ξ_2 .

Weißbergaufnahmen der Zone ($h0l$) von Wolfsbergit und Emplektit zeigten eine Bevorzugung der Ebenen ($h0l$) für $l = \text{gerade}$. Bei Wolfsbergit wurden z. B., abgesehen von den Pinakoiden, 24 Reflexe ($h0l$) mit geradzahligen Werten l beobachtet gegenüber 19 mit ungeradem l . Diese waren im Weißbergdiagramm sämtlich schwach oder sehr schwach, während jene zum großen Teil die Intensität m. und m. st. erreichten.

Eine zweite Gesetzmäßigkeit war folgende: Ist ein Reflex ($00l$), bzw. ($10l$), stark, so ist es auch ($20l$), ($40l$), bzw. ($30l$), ($50l$). Man beachte z. B. (008), (208), (408), ferner (104), (304), (504) in Tabelle V und VI.

Aus der letzten Gesetzmäßigkeit folgt nach Prinzip 2 und 4: $\xi_2 \sim 90^\circ$. Dies besagt, daß die Antimonatome ungefähr in den Gleitspiegelebenen (100) $_{\frac{1}{2}}$, (100) $_{\frac{3}{2}}$ liegen und somit nahe einen (100)-flächenzentrierten Gitterkomplex bilden. Die oben erwähnte erste Regel ist die unmittelbare Bestätigung hierfür; denn die ungefähr flächenzentrierte Anordnung der Antimonatome verlangt, daß Reflexe (hkl) mit $k + l$ gerade gegenüber solchen mit $k + l$ ungerade bevorzugt sind. Auch diese allgemeinere Formulierung der ersten Gesetzmäßigkeit bestätigte sich im weiteren Verlauf der Untersuchung. Man beachte in diesem Zusammenhange die Reflexe der Zone ($13l$) in Tabelle VII.

Bestimmung von ζ_2 .

Nach Ermittlung von ξ_2 standen zur Festlegung von ζ_2 nicht nur die zahlreichen Reflexe ($00l$), ($0kl$), sondern auch ($h0l$) zur Verfügung. Durch Anwendung von Prinzip 1, 2 und 4 ergab sich eindeutig und mit großer Genauigkeit $\zeta_2 = 22,5^\circ$.

Bestimmung von $\zeta_1, \zeta_3, \zeta_4$.

Die relativen Intensitäten von ($00l$) wurden zunächst allein aus der Lage der Antimonatome berechnet:

(002)	(004)	(006)	(008)	(0.0.40)	(0.0.42)	(0.0.44)	(0.0.46)	
12000	0	2600	3080	970	0	430	630	$I_{\text{ber.}} / 16$ für Sb
m. s.	m.	Spur	st.	m. s.	m.	0	s.	$I_{\text{beob.}}$; CuSbS ₂
m.	m. s.	m. s.	st.	m. s.	s.	0	s.	$I_{\text{beob.}}$; CuBiS ₂

Stellt man den so berechneten Intensitäten die beobachteten gegenüber, dann findet man, daß die Intensität von (002), (006), (0.0.44) viel schwächer beobachtet

wird, als dem berechneten Wert entspricht, umgekehrt treten (004), (0·0·12) viel stärker auf, als man nach der Berechnung erwarten sollte. Beide gegensätzlichen Abweichungen mildern sich bei Emplektit, entsprechend dem stärkeren Streuvermögen von *Bi*, was die Richtigkeit des Prinzips 1 zeigt. Würde man nun Prinzip 3 auf die Reflexe (002), (006), (0·0·14) anwenden, dann bliebe, da sämtliche *c*-Parameter zwischen 0° und 90° liegen, für ζ_1 nur ein enges Intervall, das den definitiven Parameterwert einschließt. Diese Ableitung hätte zwar eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, ist jedoch nicht zwingend, da Prinzip 4 keine Berücksichtigung findet. Man kann letzteres nur dadurch ausschalten, daß man die Toleranz für Prinzip 3 vergrößert und für Kupfer bei den erwähnten Reflexen noch Amplituden vom selben Vorzeichen wie Antimon zuläßt, aber nur bis zum absoluten Betrag $4\psi_{Cu} \cdot 0,500$. Die dann für ζ_1 noch verbotenen Gebiete führen unter keinen Umständen mehr für die Reflexe (002), (006), (0·0·14) zu einer Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Intensität, selbst wenn beide Schwefelatome dem Antimonatom mit ihrer größtmöglichen Amplitude entgegenwirken.

Es ergibt sich so streng: ζ_1 zwischen 40° und 47° (Mitte 43,5°) oder ζ_1 zwischen 56° und 73° (Mitte 64,5°).

Das erste Intervall konnte nun weiter dadurch ausgeschlossen werden, daß die Versuche, zugehörige Parameterwerte ζ_3 und ζ_4 zu finden und die vollständige Intensitätsfolge (00*l*) zu berechnen, auch nicht angenähert zum Ziele führten, während dies für das zweite Intervall leicht möglich war. Daß dessen Mittelpunkt dem wirklichen Parameterwerte sehr nahe kommt, konnte durch Heranziehung der zahlreichen Reflexe (01*l*) (s. unten) unter Verwendung von Prinzip 3 und 4 bewiesen werden.

Die $\frac{y}{b}$ -Koordinate von *Cu* — dies sei vorweggenommen — ergab sich hierbei zu 270°, wenn man die von *Sb* zu 90° nahm.

Nach Festlegung von ζ_1 mittels der Reflexe (002), (006), (0·0·14) zieht man zur Bestimmung der *c*-Parameter der *S*-Atome zweckmäßigerweise die Reflexe (004), (0·0·12) heran, zu denen die *Sb*-Atome keinen Beitrag liefern. Die starke Intensität der beiden Spektren erfordert eine Addition der Beiträge beider Schwefelatome zu der bekannten Amplitude von *Cu*. Dies ist nur der Fall für Parameterwerte in der Umgebung von 30°, bzw. 60°, also für Werte, die in der Nähe derjenigen für *Sb*, bzw. *Cu* liegen. Je zwei Werte 30°, bzw. 60°, würden eine viel zu große, bzw. zu kleine Intensität (002) ergeben und überdies wegen der großen Länge der *c*-Achse zu einer ganz unwahrscheinlichen Raumausnutzung in der Elementarzelle führen. Wir nehmen, indem wir dies berücksichtigen, als vorläufige Parameterwerte des Schwefels an: $\zeta_3 \sim 30^\circ$, $\zeta_4 \sim 60^\circ$.

Tabelle III.

Wolfsbergit, Guadiz, Schwenkaufnahme (001) um a. Hauptspektrum¹⁾.

(002)	(004)	(006)	(008)	(0.0.10)	(0.0.12)	(0.0.14)		
0,049	0,098	0,147	0,196	0,245	0,294	0,343	$\sin \alpha$	
2170	2165	174	7740	398	718	32	$I_{ber.}$	$\frac{16}{16}$
m. s.	m.	Spur	st.	m. s.	m.	0	$I_{beob.}$	

1) Man vergleiche nur benachbarte Reflexe.

Tabelle III (Fortsetzung).

Wolfsbergit, Guadiz, (00 l) aus Weißenbergaufnahme der Zone (0 kl)
mit Mo-Strahlung.

(008)	(0.0.10)	(0.0.12)	(0.0.14)	(0.0.16)	(0.0.18)	(0.0.20)	(0.0.22)	(0.0.24)	(0.0.26)	$\sin \alpha$
0,196	0,245	0,294	0,343	0,392	0,441	0,490	0,539	0,588	0,637	$I_{\text{ber.}} / 16$
7740	398	718	32	622	598	86	2	158	392	$I_{\text{beob.}}$
st.	s.	m.	0	m. s.	m. s.	Spur	0	Spur	s.-s.s.	

Nun konnte man darangehen, die vollständige Intensitätsfolge (00 l) zu berechnen und die vorläufigen c -Parameter zu verbessern. Die später erfolgte Berücksichtigung der Zone ($h0l$) erforderte nur noch geringfügige Abänderungen. Die Berechnungen der Tabelle III sind mit den definitiven Parameterwerten erfolgt.

Bestimmung von ξ_1 , ξ_3 , ξ_4 .

Nachdem die c -Parameter, ferner der a -Parameter von Sb , gesichert erscheinen, wird man versuchen, die Bestimmung der übrigen a -Parameter außer auf ($h00$) auch auf die Indizes ($h0l$) zu gründen. Es ließen sich hier eine Reihe von Reflexen angeben, die trotz großer Amplitude von Sb relativ schwach erscheinen, so daß Prinzip 3 angewendet werden konnte.

Zunächst folgte so aus (102), (1·0·10) übereinstimmend: ξ_1 zwischen 180° und 360° . In diesem Bereich ließ sich ξ_1 , wie folgt, näher einschränken.

Aus (206), (3·0·10) folgt: $225^\circ < \xi_1 < 315^\circ$.

Aus (406), (502), (506) folgt: $252^\circ < \xi_1 < 288^\circ$.

Es gilt somit $\xi_1 = 270^\circ \pm 18^\circ$, d. h. die Kupferatome liegen, ähnlich wie die Antimonatome, in der Nähe der Gleitspielebenen (100) $\frac{1}{2}$, (100) $\frac{1}{2}$ und bilden ebenfalls einen angenähert (100)-flächenzentrierten Komplex.

Eine genauere Bestimmung von ξ_1 , ferner die Ermittlung von ξ_3 , ξ_4 konnte erst erfolgen, nachdem ξ_2 (s. oben) genauer bekannt war. Zu diesem Zwecke wurde eine Indizesstatistik der Zone ($h0l$) vorgenommen, wodurch sich die Art der Bevorzugung der Reflexe mit gerader Indizessumme $k + l$ vor solchen mit ungeradem $k + l$ genauer analysieren ließ. Für Emplektit ergab sich folgendes Resultat:

	$h = 1$	$h = 2$	$h = 3$	$h = 4$	$h = 5$	$h = 6$	Zahl der beobachteten Reflexe ($h0l$). Weißen- bergdiagramm, Cu- Strahlung.
l ungerade	1	1	2	3	4	3	
l gerade	6	6	5	6	5	3	

Die Bevorzugung geradzahliger Werte l ist demnach nur für niedrige h vorhanden; für rund $h = 6$ ist die Wahrscheinlichkeit geradzahliger und ungeradzahliger l gleich groß. Die Mitberücksichtigung der Intensitäten ergibt in gleicher Weise, auch für Wolfsbergit, daß für $h = 6$ die Begünstigung geradzahliger l verschwunden ist. Hieraus folgt mit Rücksicht auf den Ausdruck des Strukturfaktors (s. oben) für ($h0l$): $\sin 6 \xi_2 \sim \cos 6 \xi_2$, also $\xi_2 \sim 90^\circ - 7,5^\circ$.

Wir ziehen nunmehr zur genaueren Bestimmung von ξ_1 und zur Ermittlung der noch ausstehenden a -Parameter des Schwefels die Intensitäten $(h00)$ heran: (200) st.st., (400) m.s., (600) s., das Weißenbergdiagramm mit Molybdänstrahlung ergab $(400) \sim (600) \sim (800)$, zeigte also, daß (400) und (600) gegenüber einem normalen Intensitätsabfall geschwächt sein müssen. Dagegen erfordert die relativ große Intensität von (800) ein Zusammenwirken sämtlicher Atome, da der Beitrag von Antimon auf die Hälfte seiner Streuamplitude gesunken ist. Wir schließen hieraus, daß die Entfernung der Kupferatome aus den Gleitspielebenen $(100)_\frac{1}{2}$, $(100)_\frac{3}{2}$, die oben mit 18° maximal angegeben wurde, nur wenige Grade betragen kann.

Der Intensitätsdefekt von (400) und (600) muß nunmehr auf der Wirkung beider Schwefelatome beruhen, woraus unter Berücksichtigung des über (800) Gesagten die ungefähren Parameterwerte 45° , bzw. 135° , bzw. 225° , bzw. 315° folgen. Wir können unter den verschiedenen Möglichkeiten leicht eine Auswahl treffen, wenn wir die Reflexe (109) , (209) , (309) heranziehen, zu denen das Kupfer keinen Beitrag liefert, Antimon nur Beiträge, vergleichbar denen von Schwefel. Die drei genannten Reflexe erreichen, wenn man die für niedrige h vorhandene Benachteiligung von Ebenen (hkl) mit $k+l =$ ungerade berücksichtigt, das Maximum der überhaupt möglichen Intensität, was nur verstanden werden kann, wenn die beiden Arten von Schwefelatomen im selben Sinne wie die Antimonatome wirken. Aus (109) , (209) oder (209) , (309) folgt so mit den Werten ξ_2 , ζ_2 , ζ_3 , ζ_4 übereinstimmend: $\xi_3 \sim 225^\circ$, $\xi_4 \sim 45^\circ$.

Die Festlegung der vollständigen Koordinatentripel bereitet nach Bestimmung sämtlicher Parameter keine Schwierigkeiten mehr. Wir legen Sb willkürlich in die Höhe $\frac{1}{4}$, wie dies am Schlusse von Kapitel IV begründet wurde, dann ergibt sich für Cu aus einer großen Zahl von Reflexen unter Anwendung von Prinzip 3 und 4 die Höhe $\frac{3}{4}$. Die b -Koordinaten der beiden Schwefelatome können nur den Wert $\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ besitzen. Die Entscheidung für je einen Wert ergibt sich, indem man in Anwendung der rohesten Vorstellungen über die Größe der zu erwartenden Atomabstände, eine Entfernung $Sb - S_{II} = 1,74 \text{ \AA}$, $Cu - S_I = 1,35 \text{ \AA}$ ablehnt¹⁾.

Die gefundenen Koordinatenwerte wurden durch Berechnung von ungefähr 100 Intensitäten geprüft und, soweit nötig, präzisiert. Als definitives Ergebnis der Strukturbestimmung wurde folgende Darstellung des Raumgitters erhalten:

Tabelle IV. Koordinaten der Atome in der Elementarzelle von Wolfsbergit.

ξ	η	ζ	$u = \frac{x}{a}$	$y = \frac{y}{b}$	$w = \frac{z}{c}$	x	y	z
270°	270°	63°	$\frac{3}{4} \pm 0,01$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{6} \pm 0,005$	$4,51 \text{ \AA}$	$2,84 \text{ \AA}$	$2,53 \text{ \AA}$
82°	90°	$22,5^\circ$	$0,228 \pm 0,005$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{6} \pm 0,002$	$1,37 \text{ \AA}$	$0,95 \text{ \AA}$	$0,90 \text{ \AA}$
225°	90°	35°	$\frac{5}{6} \pm 0,015$	$\frac{1}{4}$	$0,097 \pm 0,005$	$3,76 \text{ \AA}$	$0,95 \text{ \AA}$	$1,41 \text{ \AA}$
45°	270°	63°	$\frac{1}{6} \pm 0,015$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{6} \pm 0,005$	$0,75 \text{ \AA}$	$2,84 \text{ \AA}$	$2,53 \text{ \AA}$

1) Dieses Ergebnis ließe sich aus den Röntgendiffraktionsdaten allein ableiten. Doch hieße dies, das Prinzip der ausschließlichen Verwendung der Intensitäten zur Strukturbestimmung auf die Spitze treiben, so daß davon Abstand genommen wurde.

Tabelle V.

Wolfsbergit, Guadiz, Zone ($h0l$). Schwenkaufnahme (001) um a , Mo-K-Strahlung.

	$h = 0$	$h = 1$	$h = 2$	$h = 3$	$h = 4$	
$l = 2$	0,049 m. s.	0,077 s.	0,128 s.-m. s.			
	2170	707	878			
$l = 3$		0,094 0 93	0,139 m. s. 4270			
	—					
$l = 4$	0,098 m.-m. st.	0,115 st.	0,154 s. s.			
	2165	11230	129			
$l = 5$		0,136 s. 439	0,170 0 15	0,216 0 65		
	—					
$l = 6$	0,147 Spur 474	0,159 m. st. 2160	0,189 Spur 104			
$l = 7$		0,182 0 2	0,209 Spur 42			
	—					
$l = 8$	0,196 st. 7740	0,205 0 0	0,229 st. 4180	0,265 m. s. 564		
$l = 9$		0,229 m. s. 406	0,251 m. s. 471	0,283 m. s. 616	0,323 0 41	
	—					
$l = 10$	0,245 m. s. 398	0,253 s.-m. s. 209	0,272 m. 696	0,303 0 0		
$l = 11$		0,276 0 5	0,295 s.-s. s. 87	0,323 0 26		
	—					
$l = 12$	0,294 m. 748	0,300 m. st. 2150	0,317 s. 182	0,344 m. 1170		

$$\begin{array}{l} \sin \alpha \\ I_{\text{beob.}} \\ I_{\text{ber.}} \\ \hline 16 \end{array}$$

Tabelle VI.

Wolfsbergit, Zone ($h0l$): Schwenkaufnahme, Wolfsbergit, Rar e b Anz, (100) um c , $Mo-K$ -Strahlung. Ferner Weißenberg-aufnahme, Wolfsbergit, Guadiz, $Cu-K$ -Strahlung¹⁾.

		Schwenkmethode				Weißenberg-methode		
		$h = 1$	$h = 2$	$h = 3$	$h = 4$	$h = 5$	$h = 6$	$h = 7$
$l = 0$	—	0,118 st. st.	—	—	0,236 m. s.-m.	—	0,354 m. s.	—
		17000			1470		1440	
$l = 1$		0,121 m.	0,479 m. s.-s.	0,238 s. s.?	0,296 s.	0,355 0	0,444 s.	
		1880	351	84	549	10	372	
$l = 2$	0,077 m. s.	0,128 m. s.-s.	0,184 s.	0,244 s. s.	0,299 0	0,358 0	0,416 0	
	707	878	215	274	26	23	0	
$l = 3$		0,139 m. s.	0,492 0	0,248 s.	0,304 450	0,362 Spur	0,420 s. s.	
		1270	1	450	167	167	104	
$l = 4$		0,154 s.-s. s.	0,203 st.	0,256 0	0,341 m.	0,368 0	0,425 s. s.	
		129	8360	28	2650	18	284	
$l = 5$			0,216 0	0,266 s.	0,320 s. s.	0,375 s.		
			65	374	328	492		
$l = 6$			0,230 s.	0,278 0	0,330 0	0,384 0		
			250	27	53	0		
$l = 7$			0,247 s. s.	0,292 0	0,342 s. s.-s.	0,394 0		
			137	53	434	42		
$l = 8$				0,307 m. s.		0,405 s.-m.s.		
				4350		667		

¹⁾ Die Intensitäten sind für $Mo-K$ -Strahlung berechnet.

$$\begin{aligned} \sin \alpha \\ I_{\text{beob.}} \\ I_{\text{ber.}} \\ \hline 16 \end{aligned}$$

Tabelle VII.

Wolfsbergit, Rar eb Anz, Schwenkaufnahme (010) um c ,
 $Mo-K$ -Strahlung.

	01 l	02 l	03 l	13 l	04 l	Indizes
$l = 0$	—	0,487 st. st.	— .	—	0,374 m. st.	$\sin \alpha$
		10640			2155	$I_{\text{beob.}}$
						$\frac{I_{\text{ber.}}}{46}$
$l = 1$	0,097 m. 352	—	0,282 0 35	0,289 m. 1080	—	
$l = 2$	—	0,494 m. s. 356	—	0,292 0 65	—	
$l = 3$	0,120 st. st. 12600	—	0,291 m. st. 2150	0,297 0 40	—	
$l = 4$	—	0,242 m. 508	—	0,303 0 44	—	
$l = 5$	—	—	0,307 m. st. 2480	0,311 0 4	—	
$l = 6$	—	— Spur —	—	0,322 0 47	—	
$l = 7$	—	—	0,329 s. 374	0,334 s. s. 567	—	
$l = 8$	—	—	—	0,347 0 5	—	
$l = 9$	—	—	—	0,364 m. s. 1340	—	

Tabelle VIII.

Wolfsbergit Guadiz, (01l), aus Weißenbergaufnahme der Zone (0kl). Mo—K-Strahlung.

015	017	019	01.11	01.13	01.15	01.17	01.19	01.21	Indizes
0,154	0,496	0,240	0,286	0,333	0,379	0,422	0,475	0,523	sin α
m. st.	m. s.	Spur	s. s.	m. st.	Spur	Spur	0	m. s.	$I_{\text{beob.}}$
11020	1194	92	292	1895	38	45	2	746	$\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$

Das Ergebnis der Intensitätsberechnungen findet sich in den Tab. III u. V—VIII. Die Berechnung der relativen Intensitäten erfolgte gemäß der Formel: $J_{\text{rel.}} = S^2 \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{2 \sin 2\alpha}$ (3,15). Die verschiedene Drehgeschwindigkeit der schräg zur Drehachse liegenden Flächen, ferner die durch Absorption, bzw. Extinktion, bzw. äußere Flächenform — bei Weißenbergaufnahmen — bewirkten Komplikationen sind nicht berücksichtigt, so daß es sich empfiehlt, nur nahe beieinander liegende Spektren zu vergleichen. Bei Würdigung dieses Umstandes und Berücksichtigung der für die Parameter angegebenen Fehlergrenzen kann man die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten als sehr befriedigend bezeichnen.

Somit erscheint die Strukturbestimmung von Wolfsbergit und Emplektit experimentell wohl begründet und eindeutig.

VI. Die Struktur von Wolfsbergit und Emplektit.

Als wichtiges Ergebnis der Strukturbestimmung ist die Umgebung der Kupferatome durch Schwefelatome in Form eines innerhalb der Fehlergrenzen regulären Tetraeders zu buchen. Der in der Projektion der Wolfsbergitstruktur (Fig. 3) horizontal und vertikal stehende Tetraederwinkel beträgt $109^\circ 07'$, bzw. $108^\circ 52'$, die Projektion der beiden schräg stehenden Tetraederwinkel $123^\circ 44'$, bzw. $127^\circ 09'$ (statt $125^\circ 16'$). Das Mittel der Abstände Cu—S ist 2,30 Å. Pauling (24) fand für Kupferkies neuerdings in einer sehr genauen Bestimmung $2,32 \pm 0,03$ Å, die Summe der Goldschmidtschen Atomradien (8) ist 2,31 Å. Die näheren Verhältnisse sehe man in Tab. IX nach, die die Atomabstände, zwischen gleichen Atomarten nach zunehmender Größe geordnet, enthält.

Die Antimonatome werden mehr unregelmäßig von Schwefelatomen umlagert. Die drei nächstgelegenen S-Atome liegen einseitig

und bilden unter sich ein gleichschenkliges, nahezu gleichseitiges Dreieck mit den Seitenlängen 3,72 Å, 3,72 Å, 3,78 Å und den aus Tab. IX ersichtlichen Abständen $Sb-S^1$).

Tabelle IX.

Atomabstände für Wolfsbergit, $CuSbS_{2,1}$ in Å-Einheiten.

Zentralatom Cu.

S_{II}	S_{II}	S_I	S_{II}	Cu	Sb
d	d'	e	d''	h	i
1	1	2	1	2	1
2,25	2,29	2,33	3,76	3,70	3,43

Nachbaratom

Bezeichnung der Verbindungsleitung in Fig. 3

Zahl der gleichwertigen Nachbaratome

Abstand

Zentralatom Sb.

S_I	S_{II}	S_I	S_I	S_{II}	Sb
f	g	f'	f''	g'	ident.
1	2	2	1	1	2
2,44	2,57	3,11	3,66	4,04	3,78

Drei weitere S-Atome liegen in größerer Entfernung von einem Sb-Atom (vgl. Tab. IX). Nimmt man diese mit den drei erstgenannten S-Atomen zusammen, dann ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Anordnung (Fig. 3).

Der kleinste Abstand $Sb-S$ beträgt bei Wolfsbergit 2,44 Å, ist also in guter Übereinstimmung mit dem nach den Goldschmidt'schen Atomradien, in Anbetracht der hier vorhandenen unregelmäßigen Koordination ungefähr zu erwartenden Werte.

1) Ähnliche Verhältnisse herrschen im Senarmontit Sb_2O_3 nach Bozorth (7) bezüglich der Anordnung der O- und Sb-Atome, im Fahlerz (17, 18) bezüglich der S- und Sb-Atome, ferner im Gitter des metallischen Antimons (7) bezüglich der Umgebung der Atome der einen durch die der anderen Art. Die Nachbarschaft von drei Atomen entspricht in letzterem Falle einer von Hume-Rothery (2, 9) aufgefundenen Gesetzmäßigkeit, wonach in den Kristallgittern der Halbmetalle jedes Atom von $(8 - n)$ nächsten Nachbarn umgeben ist. n bedeutet hierbei die Gruppennummer des Elementes im periodischen System.

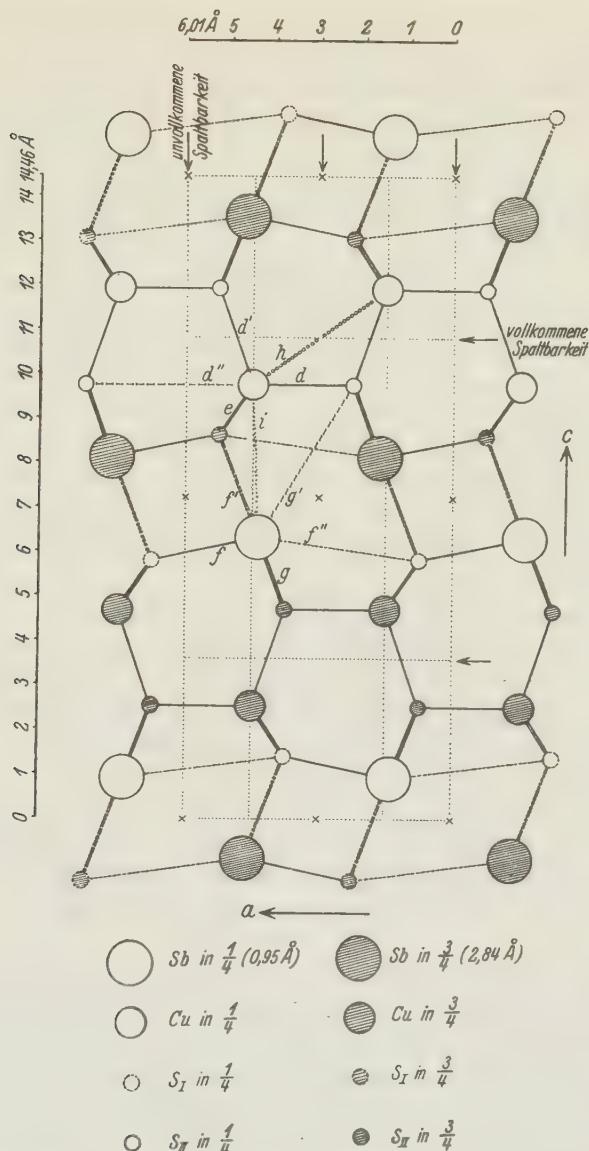


Fig. 3. Die Struktur von Wolfsbergit, projiziert auf (010). Die vier kürzesten Verbindungsgeraden $Cu-S$ und drei kürzesten $Sb-S$ sind ausgezogen, die drei nächstkürzesten $Sb-S$ gestrichelt. Einige weitere Verbindungslien zwischen Atomen sind abweichend markiert. Die Bezeichnung der Verbindungslien durch Buchstaben bezieht sich auf die Abstandstabelle (IX).

Die beiden Schwefelatome verhalten sich bezüglich der Nachbarschaft verschieden. Das eine (S_{II}) ist von je zwei Cu- und Sb-Atomen tetraedrisch umgeben, während das andere (S_I) von zwei Kupfer- und vier Antimonatomen mehr unregelmäßig in Form eines verzerrten Oktaeders umlagert ist (Fig. 3).

Auch die nächsten Abstände $Cu-Sb$, $Cu-Cu$, $Sb-Sb$ sind ungefähr vergleichbar mit den bei anderen Strukturen gefundenen Werten.

VII. Die Spaltbarkeit.

Die Spaltbarkeit von Wolfsbergit und Emplektit nach (001) wird als vollkommen angegeben, erreicht somit nicht den bei Schichten-gittern vorhandenen Grad. Wir müssen daher annehmen, daß beim Spaltungsvorgang noch Bindungen Metall—Schwefel zerreißen. Die Trennung geht offenbar zwischen den beiden, mit Cu- und S_{II} -Atomen gleichmäßig besetzten Ebenen (001)_{4/6} und (001)_{4/6}⁸ vonstatten, für deren gegenseitigen Zusammenhalt von den vier Tetraederbindungen $Cu-S$ nur jeweils eine maßgebend ist. Der Abstand gleichwertiger Trennungsebenen beträgt 7,23 Å.

Die unvollkommene Spaltbarkeit nach (100), die bei Emplektit nicht beobachtet wurde (29), erfolgt zwischen den durch das Heraus-fallen der S-Atome etwas gewellten Ebenen (100)₁ und (100)₁, deren jede entsprechend der stöchiometrischen Formel von Wolfsbergit mit Atomen besetzt ist. Gleichwertige Trennungsebenen folgen in einem Abstande von 3,00 Å aufeinander.

Die unvollkommene Spaltbarkeit nach (010) ist offenbar durch den Aufbau der Struktur nach Ebenen (010)₁, (010)₁ begründet, deren jede Cu-, Sb-, S-Atome entsprechend der Formel des ganzen Kristalles enthält. Der Abstand der Trennungsebenen beträgt nur 1,89 Å.

VIII. Die Verzwillingung von Wolfsbergit und Emplektit.

S. L. Penfield (12) beschrieb einen Zwilling von Wolfsbergit nach (104)¹⁾, wobei die Zwillingsebene mit der Verwachsungsebene zusammenfällt. Es scheinen Möglichkeiten vorhanden zu sein, die genannte Verzwillingung strukturell zu begründen. Es würde sich um einen pseudomeroedrischen Zwilling höherer Ordnung handeln (21), da die Zone [302] nahezu senkrecht auf der Zwillingsebene steht. Außerdem fallen die Zone [201] diesseits und [101] jenseits der Kontaktalebene fast in eine Gerade (Fig. 4a), was an die von H. Ehrenberg (6) bei Zwillingen von Bleiglanz nach (301) gefundenen Verhältnisse erinnert.

1) Auch als Wachstumsfläche beobachtet.

Ferner erscheint bemerkenswert, daß die Cu- und Sb-Atome nahe in den identischen Ebenen $(104)_0$ liegen und dort ein dichtgepacktes, abwechselnd quadratisches und hexagonales Netz bilden. Senkrecht zu der Zwillingsebene folgen somit fast ebene Schichten von Metallatomen und stärker gewellte von Schwefelatomen aufeinander (Fig. 4b). Dies entspricht ungefähr den Verhältnissen bei Kontaktzwillingen von Zinkblende und Bleiglanz nach (111). Nach G. Aminoff und B. Broomé (1) ist hier den beiden Individuen ein Teil der Struktur, also mindestens eine Schicht von Metall- oder Schwefelatomen gemeinsam. Hierdurch erklärt sich die Exaktheit der Zwillingeinstellung.

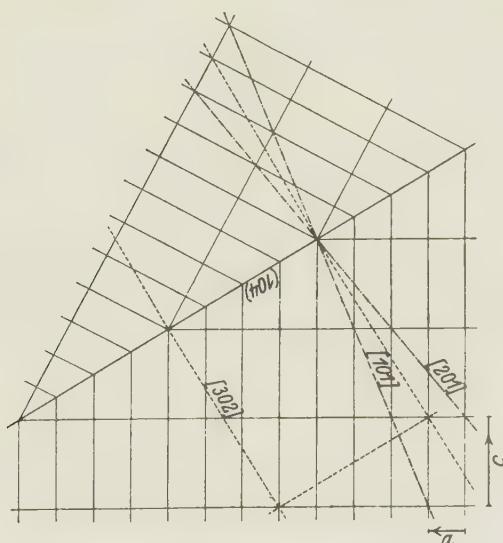


Fig. 4a.

Als Kontaktfläche für die Zwillinge von Wolfsbergit käme demnach die Metallebene $(104)_0$ in Betracht, da diese, wenn man von der leichten Wellung absieht, in den beiden Einzelindividuen übereinstimmt und somit als gemeinsamer Strukturbezirk fungieren kann. Denkt man sich die beiden Einzelkristalle in Spiegelstellung zueinander befindlich, dann ändert sich die Koordination der Metallatome in der Verwachsungsebene z. T. beträchtlich. Ein Teil der Cu-Atome z. B. wäre von sechs, ein Teil von zwei S-Atomen umgeben, ferner käme eine ebene Umgebung durch vier S-Atome vor. Da für die Metallatome der erwähnten Ebene $(104)_0$ in Richtung $[411]$ eine Pseudoperiode mit der

Länge $\frac{T_{[411]}}{2}$ vorhanden ist, kommt auch die Möglichkeit in Betracht, daß die Verwachsungsebene als Gleitspiegelebene mit der Gleitkomponente $\frac{4a + b + c}{2}$ fungiert. Diese Deutung befriedigt mehr,

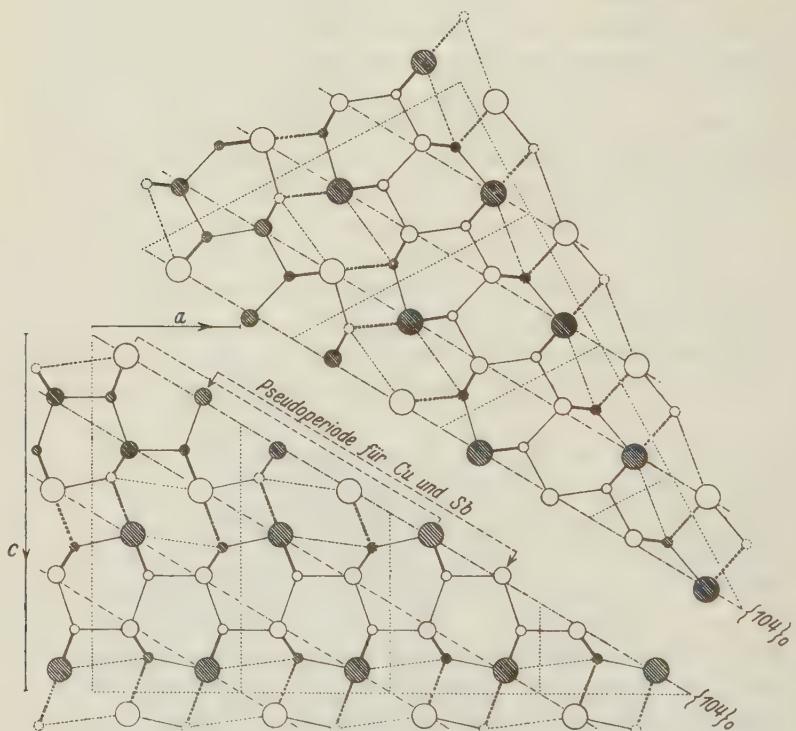


Fig. 4 b: Bezeichnung der Atome wie in Fig. 3.

Fig. 4a, 4b. Geometrische Diskussion der Verzwilligung von Wolfsbergit. Zwillingsgesetz: (104) Zwillings- und Verwachsungsebene.

Erläuterung: Fig. 4a soll zeigen, inwieweit die Homogenität über die Zwillingsgrenze hinaus erhalten bleibt.

In 4b wird die Frage diskutiert, welche Atomschicht als Kontakt ebene fungieren kann und ob die Einzelindividuen sich in Spiegelstellung oder Gleitspiegelstellung befinden.

da die Änderung der Koordination geringer ist wie im ersten Falle. Für die Kupferatome der Verwachsungsebene ergeben sich nunmehr nur die Koordinationszahlen 3 und 5. Auch für die Sb-Atome liegen die Verhältnisse günstiger. Bezüglich der Einzelheiten sei auf Fig. 4b verwiesen.

H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr geben für Emplektit Zwillingsbildung — nicht polysynthetisch — mit ebener Verwachsungsfläche an, wobei das Zwillingsgesetz noch unbekannt ist. Dies nimmt nicht wunder, da die bisher gebräuchliche Aufstellung von Weisbach sehr kompliziert ist und der Isomorphie von Wolfsbergit und Emplektit nicht gerecht wird. Es wird zu prüfen sein, ob etwa die genannte Verzwilligung von Emplektit sich nach nunmehriger Kenntnis der kristallographischen Beziehungen zu Wolfsbergit als identisch mit der dort von Penfield angegebenen erweist oder ob es sich um ein weiteres Zwillingsgesetz handelt.

IX. Zusammenhänge zwischen Morphologie und Struktur sowie strukturelle Beziehungen zum Antimonit.

Die Bedeutung des Zonenbegriffes für das Verständnis der morphologischen Eigenart eines Kristalles und des Zusammenhangs von Morphologie und Struktur ist vor allem durch die Arbeiten von P. Niggli (19—22) und dessen Schülern klargelegt worden. Es soll hier keine Statistik der Flächenformen von Wolfsbergit und Emplektit aufgestellt werden, was ohnehin bei der Seltenheit des Materials nur bedingten Wert besäße, sondern es möge der Hinweis auf einige augenfällige morphologische Erscheinungen und ihren Zusammenhang mit der Struktur genügen.

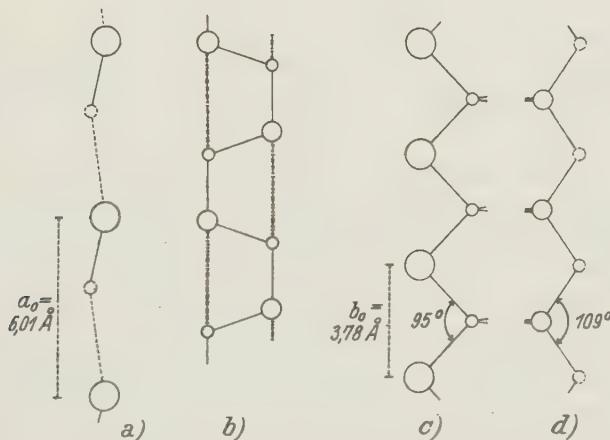
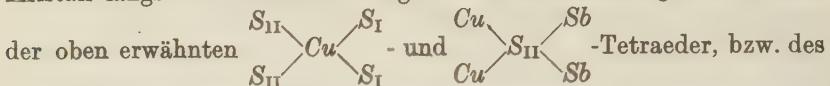


Fig. 5. a, b: Bindungen $Sb-S$ und $Cu-S$ längs der α -Achse. c, d: Bindungen $Sb-S$ und $Cu-S$ längs der Nadelachse. Bezeichnung der Atome wie in Fig. 3.

Die Nadelform von Emplektit, entsprechend die gestreckte Form von Wolfsbergit, ist bedingt durch die starken Attraktionskräfte im Kristall längs der *b*-Achse. Infolge der Vertikalstellung einer Kante



der oben erwähnten einem *Sb*-Atom nächst benachbarten Dreieckes von *S*-Atomen, ist der Kristall in dieser Richtung aus Zickzackketten . . *Cu*—*S_I*—*Cu* . . und . . . *Sb*—*S_{II}*—*Sb* . . (Fig. 5) mit kürzesten Abständen zwischen Metall- und Schwefelatomen aufgebaut. Inwieweit in diesen Ketten neben den Abständen ungleichartiger Atome auch denjenigen zwischen gleichartigen Atomen eine physikalische Bedeutung zukommt, bleibe an dieser Stelle unentschieden. Da hier zum mindesten keine reinen Ionengitter vorliegen, sind die beiden Prinzipien zu berücksichtigen.

Auch längs der *a*-Achse finden sich Ketten aus Kupfer- und Schwefel-, ferner aus Antimon- und Schwefelatomen, wie Fig. 5 zeigt. Doch sind jene Ketten von etwas komplizierterem Bau wie die längs der Nadelachse vorhandenen und die *Sb*—*S*-Ketten enthalten abwechselnd Glieder mit kürzeren und längeren Abständen *Sb*—*S_I*. Die immerhin noch beträchtliche Attraktion in Richtung der *a*-Achse bewirkt das tafelförmige Wachstum der Fläche (001) (vgl. Fig. 1) und kommt ferner durch eine verhältnismäßig gute Besetzung der betreffenden Zone zum Ausdruck.

Keine Attraktionslinien sind längs der *c*-Achse vorhanden, woraus sich die ganz untergeordnete Bedeutung dieser Zone erklärt.

C. Gottfried und E. Lubberger geben für Antimonit die Gitterkonstanten $a_0 = 11,39 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,48 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,89 \text{ \AA}$ und — unter Voraussetzung der rhombisch holoedrischen Kristallklasse — die Raumgruppe V_h^{16} (10).

Wegen der interessanten strukturellen und morphologischen Beziehungen, die sich im Laufe dieser Arbeit zwischen Antimonit und Wolfsbergit ergaben, und der nicht ganz einheitlichen Angaben in der Literatur (12) erschien die nochmalige Prüfung der Holoedrie des Antimonits nicht überflüssig. Nach dem Ergebnis der Raumgruppenbestimmung mußte man nur die Nadelrichtung = *c*-Achse auf Polarität prüfen, da sich das Vorhandensein oder Fehlen der Spiegelebenen (001) durch keine Auslöschung röntgenographisch zu erkennen gibt.

Die Untersuchung wurde im Leipziger Institut durch Herrn Dr. M. Seebach durchgeführt (30). Seebach erzielte auf der Spaltfläche (010) einwandfrei disymmetrische Ätzfiguren, so daß die Holoedrie des

Antimonits und damit die Raumgruppe V_h^{16} , wenn man von prinzipiellen Bedenken gegen die Ätzmethode absieht, außer Zweifel steht¹⁾.

Die Untergruppe C_s^1 von Antimonit entspricht nun ganz derjenigen von Wolfsbergit, auch bezüglich der Orientierung der Symmetrieelemente zur Hauptwachstumsrichtung. Wir können aus diesem Grunde die oben durchgeführte Strukturdiskussion von Wolfsbergit prinzipiell unverändert auf den Antimonit übernehmen und kommen, wenn wir Abstände $S-S$ oder $Sb-Sb \leq 1,945 \text{ \AA}$ ablehnen, zu dem Ergebnis, daß sämtliche Atome vierzählige Lagen in den Symmetrieebenen $(001)_\pm$, $(001)_\mp$ einnehmen. Dieses Resultat ist völlig analog dem bei Wolfsbergit und Emplektit gewonnenen. Wir schließen hieraus, daß mit großer Wahrscheinlichkeit auch im Antimonitkristall Ketten von Sb - und S -Atomen längs der Nadelachse vorhanden sind, woraus sich ähnlich wie bei Wolfsbergit und Emplektit die Bevorzugung dieser Wachstumsrichtung erklären würde.

Möglicherweise beruht auch der nadelförmige Habitus bei anderen Sulfosalzen auf dem gleichen Prinzip. Einen Hinweis hierauf bietet der Zinkenit, $PbSb_2S_4$, wo die Pseudoperiode der schweren Metallatome in Richtung der Nadelachse vom Verfasser zu $4,33 \text{ \AA}$ bestimmt wurde.

Die Formel von Antimonit ist nach der hier gegebenen Strukturdiskussion zu schreiben: $SbSbSSS$. Die Strukturbestimmung ist in Angriff genommen worden.

Zusammenfassung.

Die Struktur von Wolfsbergit wurde mit Hilfe der Schwenk- und Weißenbergmethode bestimmt. Die rhombische Elementarzelle — mit vier Molekülen $CuSbS_2$ — hat die Kantenlängen:

$$a_0 = 6,01 \text{ \AA}, b_0 = 3,78 \text{ \AA}, c_0 = 14,46 \text{ \AA}.$$

Die Raumgruppe ist V_h^{16} , wobei $(040)_\pm$, $(040)_\mp$ Symmetrieebenen. Die Atome besetzen folgende Lagen:

4 Cu: $u_1, \frac{3}{4}, w_1; \bar{u}_1, \frac{1}{4}, \bar{w}_1; u_1 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \bar{w}_1 + \frac{1}{2}; \bar{u}_1 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, w_1 + \frac{1}{2}$.

4 Sb: $u_2, \frac{1}{4}, w_2; \bar{u}_2, \frac{3}{4}, \bar{w}_2; u_2 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{w}_2 + \frac{1}{2}; \bar{u}_2 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, w_2 + \frac{1}{2}$.

4 S_I: $u_3, \frac{1}{4}, w_3; \bar{u}_3, \frac{3}{4}, \bar{w}_3; u_3 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{w}_3 + \frac{1}{2}; \bar{u}_3 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, w_3 + \frac{1}{2}$.

4 S_{II}: $u_4, \frac{3}{4}, w_4; \bar{u}_4, \frac{1}{4}, \bar{w}_4; u_4 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \bar{w}_4 + \frac{1}{2}; \bar{u}_4 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, w_4 + \frac{1}{2}$.

1) Ich danke Herrn Dr. M. Seebach für die freundliche Mitteilung dieser Ergebnisse.

Die Parameter wurden vollständig mit Hilfe von Intensitätsberechnungen bestimmt zu:

$u_1 = \frac{3}{4} \pm 0,01$	$u_2 = 0,228 \pm 0,005$	$u_3 = \frac{5}{6} \pm 0,015$	$u_4 = \frac{1}{3} \pm 0,015$
$w_1 = \frac{7}{40} \pm 0,005$	$w_2 = \frac{1}{16} \pm 0,002$	$w_3 = 0,097 \pm 0,005$	$w_4 = \frac{7}{40} \pm 0,005$

Da die Cu- und Sb-Atome je einen ungefähr (100)-flächenzentrierten Gitterkomplex bilden, ließ sich durch Verwendung der Reflexe (hkl), mit $k+l$ ungerade, auch für die Parameterbestimmung der Schwefelatome eine große Sicherheit erreichen.

Je 2 + 2 Schwefelatome umgeben ein Kupferatom als reguläres Tetraeder. Mittlerer Abstand Cu—S = 2,30 Å.

Die Sb-Atome werden unregelmäßig von Schwefelatomen umlagert. Kürzester Abstand Sb—S = 2,44 Å. Die einem Antimonatom nächst benachbarten drei S-Atome bilden ein einseitig gelegenes, fast gleichseitiges Dreieck mit der Seitenlänge 3,74 Å. Mit drei weiteren S-Atomen ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Umgebung.

Die morphologische Erscheinungsweise wurde strukturell begründet, die Beziehungen der Spaltbarkeit und Verzwilligung zur Kristallstruktur wurden diskutiert.

Emplektit, CuBiS₂, ist isomorph mit Wolfsbergit. Die Gitterkonstanten sind:

$$a_0 = 6,12 \text{ Å}, \quad b_0 = 3,89 \text{ Å}, \quad c_0 = 14,51 \text{ Å}.$$

Die Parameterwerte weichen nach überschlägiger Schätzung der Intensitätsverhältnisse nur wenig von den bei Wolfsbergit bestimmten ab.

Die geometrische Strukturdiskussion des Antimonits ergab, daß wahrscheinlich sämtliche Atome in den Spiegelebenen (001)₁, (001)₂ liegen. Diese Ebenen folgen wie bei Wolfsbergit und Emplektit längs der Nadelachse in einem engen Abstande von 1,95 Å aufeinander.

Zum Schlusse danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wärmstens für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, wodurch die vorliegende Arbeit ermöglicht wurde. Ferner danke ich den Herren Professoren Dr. K. H. Scheumann und Dr. E. Schiebold für vielfache Anregung, Beratung und Unterstützung. Herr Geheimrat Prof. Dr. R. Brauns, Bonn, überließ mir das wertvolle Originalmaterial von Wolfsberg, Herr Prof. Dr. H. von Philipsborn, Freiberg, einen historischen Originalkristall von Guadiz aus der Arbeit von Breithaupt, ferner zwei Emplektitnadeln. Beiden Herren bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

1. G. Aminoff und B. Broomé, Z. Krist. **80**, 355. 1931.
2. J. D. Bernal, Ergebnisse der modernen Metallforschung, in Ergebnisse der Technischen Röntgenkunde, Bd. II, Leipzig 1931.
3. W. L. Bragg und J. West, Z. Krist. **69**, 118. 1928.
4. W. L. Bragg, The Structure of Silicates, Z. Krist. **74**, 237. 1930.
5. C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie IV, 1. Hälfte, Dresden und Leipzig 1926.
6. H. Ehrenberg, Z. Krist. **75**, 379. 1930.
7. P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht 1913—1928 der Zeitschrift für Kristallographie, Leipzig 1931.
8. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Oslo 1926.
9. Derselbe, Kristallchemie, Fortschr. Miner. Krist. u. Petr. **15**, 73. 1931.
10. C. Gottfried und E. Lubberger, Z. Krist. **71**, 257. 1929.
11. F. Halla, Z. Krist. **82**, 316. 1932.
12. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. 1, 1. Abteilung. Leipzig 1904.
13. W. Hofmann, Z. Krist. **75**, 158. 1930.
14. Derselbe, Z. Krist. **78**, 279. 1931.
15. R. W. James und G. W. Brindley, Z. Krist. **78**, 470. 1931.
16. H. Laspeyres, Z. Krist. **19**, 417. 1891.
17. F. Machatschki, Norsk geol. Tidsskr. **10**, 23. 1928.
18. Derselbe, Z. Krist. **68**, 204. 1928.
19. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919.
20. Derselbe, Z. Krist. **58**, 490. 1923.
21. Derselbe, Lehrbuch der Mineralogie I u. II, Berlin 1924 u. 1926.
22. Derselbe, Z. Krist. **63**, 49. 1926.
23. I. Oftedal, Z. Krist. **83**, 9. 1932.
24. L. Pauling und L. O. Brockway, Z. Krist. **82**, 488. 1932.
25. S. L. Penfield und A. Frenzel, Z. Krist. **28**, 598. 1897.
26. E. Schiebold, Fortschr. Miner. Krist. u. Petr. **11**, 113. 1927.
27. Derselbe, Abh. Sächs. Ges. **40**, Nr. 5. 1929.
28. Derselbe, Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen, I. Die Lauemethode, Leipzig 1932.
29. H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie II, Berlin 1931.
30. M. Seebach, noch unveröffentlicht.
31. H. Ungemach, C. r. **169**, 918. 1919.
32. A. Weisbach, Pogg. Ann. **128**, 435. 1866.

Eingegangen den 3. September 1932.

The Crystal Structure of Sulfanite, Cu_3VS_4 .

By

Linus Pauling and Ralph Hultgren in Pasadena.

(With 3 figures.)

Massive sulfanite, Cu_3VS_4 , from Burra Burra in Australia was recognized as cubic by Orcel¹) and de Jong²) from its isotropic reflection of polarized light. De Jong prepared powder X-ray photographs of the substance, and assigned indices to the lines on the basis of a cubic unit with $a_0 = 10.75 \text{ \AA}$, containing 8 Cu_3VS_4 . Assuming chemically identical atoms to be crystallographically equivalent, he suggested a complicated arrangement of the atoms within this unit.

We noticed that the experimental data published by de Jong do not require such a large unit, but can be accounted for by a unit with $a_0 = 5.375 \text{ \AA}$, containing 1 Cu_3VS_4 , and we planned to study the crystal further. The opportunity to do this arose when a new find of sulfanite, from near Mercur, Utah, was made³), consisting of cleavable masses and a few individual crystals. Dr. W. T. Schaller of the United States Geological Survey very kindly lent us this material, enabling us to prepare excellent Laue and oscillation photographs. Data from these show conclusively that the true unit contains only one molecule. A rigorous derivation has led to a very interesting new type of atomic arrangement.

The unit of structure and space-group symmetry.

Several oscillation photographs were prepared of the radiation from a molybdenum-target tube, either unfiltered or filtered through zirconia, reflected from (100) of a crystal of sulfanite oscillating through 45° about a vertical [010] axis. A cleavage face about 2.5 mm. across and a smaller wellformed cube about 0.8 mm. on edge were used. Various orders of (100) up to (800) were observed to reflect, with the estimated relative intensities given in table I.

1) J. Orcel, Bl. Soc. franç. Min. **51**, 205. 1928.

2) W. F. de Jong, Z. Krist. **68**, 522. 1928.

3) C. A. Schempp and W. T. Schaller, Am. Min. **16**, 557. 1931.

Table I.
Oscillation data from (100) of sulanite.

X-ray Line	Wave Length	Order	Angle of Reflection	d_{100}	Estimated Intensity	Calculated Intensity for $u = 0.235$
$MoK\beta$	0.6311	1	3°23'	5.348		
α	.7093	1	3°47'	5.365	5	37
γ	.6197	2	6°38'	5.361		
β		2	6°45'	5.371		
α_1	.70783	2	7°35'	5.366	3	19
α_2	.71212	2	7°37'	5.375		
β		3	10°10'	5.367		
α_1		3	11°24'	5.371	0.8	4.0
α_2		3	11°28'	5.370		
γ		4	13°20'	5.372		
β		4	13°36'	5.371		
α_1		4	15°17'	5.371	10	53
α_2		4	15°23'	5.368		
α_1		5	19°14'	5.374		
α_2		5	19°22'	5.370	1	7.4
		6			Absent	1.6
		7			Absent	0.5
		8			†	6.6

Weighted mean: $d_{100} = \underline{\underline{5.370 \text{ \AA}}}$.

The value of $a_0 = 5.370 \pm 0.005 \text{ \AA}$ (table I) was obtained from a photograph of radiation reflected on the same plate from (100) of sulanite and (0001) of β -alumina, for which a spacing of 11.225 \AA was assumed¹⁾. This agrees well with the value $\frac{1}{2} \times 10.750 = 5.375 \text{ \AA}$ from de Jong.

Laue photographs were prepared in the usual way from two small crystals (described by Schempp and Schaller), the incident beam being normal to (100), (110), or (111), or making small angles with the normals to these faces. On assigning indices to the reflections with the aid of gnomonic projections and calculating values of $n\lambda$ on the basis of a unit with $a_0 = 5.37 \text{ \AA}$, it was found that none of the values was smaller than 0.24 \AA , the short wave-length limit of the incident radiation. Consequently there is no evidence requiring a larger unit of structure; and in view of the excellence of the Laue photographs obtained and the

¹⁾ Linus Pauling and A. Björkeson, Pr. Nat. Acad. Am. **11**, 445. 1925.

sensitivity of the Laue method of determining the true unit¹⁾, the unit with

$$\underline{a_0 = 5.370 \text{ \AA}}$$

may be confidently accepted as the true one. With $4 Cu_3 VS_4$ in the unit, the calculated density is 3.94 g./cm^3 , in satisfactory agreement with the reported values²⁾³⁾ 3.98, 4.01, and 4.03.

Many observed reflections eliminate the body-centered and face-centered lattices, requiring the lattice to be simple cubic. Laue photographs through (100), (110), and (111) show the symmetry elements expected for O , T_d , and O_h , rather than T and T_h . (It may be mentioned that photographs showing a fourfold and a three-fold axis were obtained from the same crystal, which is thus proved to be cubic.) The possible space groups are thus limited to T_d^1 , T_d^4 , O^1 , O^2 , O^6 , O^7 , O_h^1 , O_h^2 , O_h^3 , and O_h^4 . The observed reflections (100), (300), and many others eliminate T_d^4 , O^2 , O^6 , O^7 , O_h^2 , O_h^3 , and O_h^4 , leaving only T_d^1 , O^1 , and O_h^1 . These three space groups are indeed the only ones which provide positions for the atoms V , $3 Cu$, $4 S$ in a cubic unit.

The space groups O^1 and O_h^1 provide the possible positions

- 1a. 000
- 1b. $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
- 3a. $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
- 3b. $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$

for the atoms in the unit. For any atomic arrangement based on these positions the structure factor becomes $F = f_V + 3f_{Cu} + 4f_S$ for all even order reflections, which should consequently show a normal decline in intensity with decreasing interplanar distance. The observation that (400) reflects more strongly than (200) consequently eliminates all such arrangements. The space group is hence determined to be

$$\underline{T_d^1 - P\bar{4}3m.}$$

The atomic arrangement.

The possible atomic positions provided by T_d^1 are 1a, 1b, 3a, 3b, and, in addition,

$$4a. \ uuu, \ u\bar{u}\bar{u}, \ \bar{u}u\bar{u}, \ \bar{u}\bar{u}u.$$

1) Illustrated, for example, by the work of R. G. Dickinson, J. Am. chem. Soc. **45**, 958. 1923; Z. Krist. **64**, 400. 1926, on tin tetrailodide, and of Linus Pauling and L. O. Brockway, Z. Krist. **82**, 188. 1932, on chalcopyrite.

2) G. A. Goyder, J. chem. Soc. London **77**, 1094. 1900.

3) H. Schultze and H. Steinmetz, Z. Krist. **49**, 40. 1911.

The sulfur atoms are shown by the fore-going argument to occupy 4a. The vanadium atom may be placed in 1a rather than 1b without loss of generality. Two distinct structures are then obtained by placing 3 Cu in 3a or in 3b. These are the only possible atomic arrangements.

It is easily shown that the observed intensities of reflection in various orders from (100) require that for the first of these two arrangements the parameter lie in the neighborhood of $\frac{1}{4}$; at $u = 0.27 \pm 0.02$ the best agreement is obtained, though this is not very good, the observed rather strong first-order reflection not being well accounted for. This arrangement is a very simple and reasonable one, obtained from the sphalerite arrangement by replacing one of the zinc atoms by vanadium and the other three by copper. The approximation of the value of a_0 to that for sphalerite, 5.42 Å, further suggests this structure. Chalcopyrite, $CuFeS_2$, has been shown¹⁾ to have a structure similarly related to that of sphalerite. Despite its reasonableness, however, this is not the structure of sulfanite, for many intensity comparisons on Laue photographs are incompatible with this atomic arrangement. For example, (643) is observed to reflect on Laue photographs about as intensely as (553), whereas the calculated intensity of reflection of (553) is over ten times that of (643) throughout the parameter range $0.20 < u < 0.30$. It is, indeed, evident from the nature of the photographs that the structure of sulfanite is not closely related to the sphalerite structure; for inasmuch as the f -values for V and Cu are not very different, reflections other than those with h, k, l either all odd or all even should be very weak (as was the case in chalcopyrite, where such reflections were not observed at all in the first two investigations of this crystal and appeared only as very weak Laue spots in the last study¹), whereas actually on the sulfanite Laue photographs the strongest reflections are those from planes not satisfying this condition.

The parameter for the remaining structure, with 3 Cu in 3b, can be limited to a narrow range of values with the aid of intensity comparisons on oscillation and Laue photographs. In Fig. 1 there are plotted the intensities of reflection in various orders from (100) for the parameter range 0.20 to 0.30 (limitation to this region being easily made) calculated from the equation

$$I_{n00} = \text{Constant} \cdot n \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \quad (4)$$

$$\cdot \{f_{0V} + f_{0Cu} (1 + 2(-1)^n) + 4f_{0S} \cos 2\pi n u\}^2 \cdot e^{-0.125 d^2 n 00}.$$

¹⁾ Linus Pauling and L. O. Brockway, Z. Krist. 82, 188. 1932.

The factor n is required by the experimental conditions, under which the amount of incident radiation intercepted by the face of the crystal increases linearly with the order of reflection. The temperature factor corresponds to an estimated characteristic temperature of about 530°. The f_0 -values used are those of Pauling and Sherman¹⁾. It is seen that the observed intensity relations (800) \gg (600) and (500) $>$ (300) limit u to between 0.223 and 0.239, the quantitative agree-

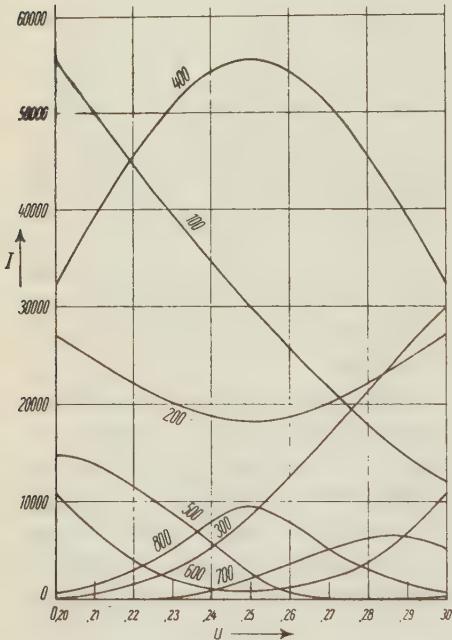


Fig. 1.

Fig. 1. Calculated intensities for various orders of reflection from (100) of sulvanite as functions of u .

Fig. 2. Calculated intensities of Laue reflections.

ment being most satisfactory in the neighborhood of 0.235. The intensity relation (731) $>$ (643) on Laue photographs further requires that u be greater than 0.230, as is seen from Figure 2, in which there are plotted some intensity curves calculated for a wave-length of 0.40 Å with the expression

1) Linus Pauling and J. Sherman, Z. Krist. 81, 1. 1932.

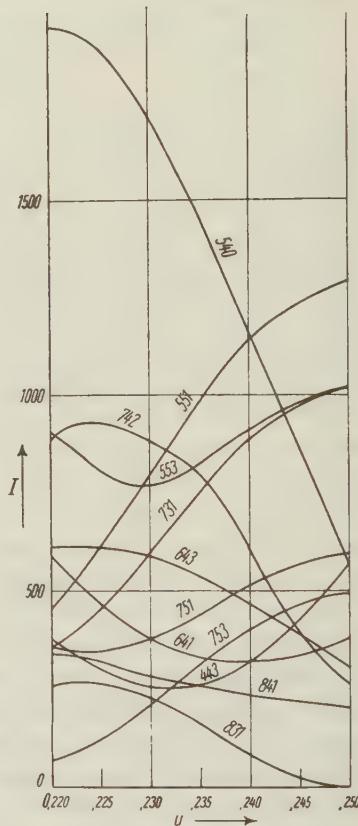


Fig. 2.

$$I_{hkl} = \text{Constant} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} |F_{0hkl}|^2 e^{-0.125/d^2_{hkl}} \quad (2)$$

with

$$F_0 = \sum_i f_{0i} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}.$$

(The use of Lorentz and polarization factors not corresponding exactly to the Laue technique probably introduces no appreciable error.) The parameter accordingly has the value

$$u = 0.235 \pm 0.004.$$

The agreement between observed and calculated intensities is shown in Tables I and II.

Table II.
Data from Laue photographs 1 and 6.

Laue 1. Incident beam 8° from [110]

Laue 6. Incident beam 2° from [110]

hkl	d_{hkl}	Calculated Intensity for $u = 0.235$	Observed Intensity Laue 1	Observed Intensity Laue 6
211	2.19 Å	6	2.5 at $\lambda = 0.44$ Å	
221	1.79	63	25 .40	
311	1.62	126	15 .28	
320	1.53	60		25 at $\lambda = 0.39$ Å
321	1.44	2	0.4 .41	
322	1.30	11	1.0 .30	12 .38
331	1.23	60	5 .30	
421	1.17	13	5 .42	13 .39
332	1.15	2		0.5 .39
430	1.07	5		3.5 .37
431	1.05	3	0.4 .36	0.5 .35
510	1.05	0	0.0 .32	
432	1.00	18	2.5 .35	
520	1.00	2	0.3 .38	
441	0.94	10	1.5 .44	
433	.92	2	0.4 .39	
531	.91	23	3.5 .37	10 .38
611	.87	4		0.7 .40
540	.84	15	1.4 .40	
443	.84	3	0.4 .39	
533	.82	14		7 .40
542	.80	1		0.3 .37
632	.77	2	0.4 .42	0.5 .42
551	.75	10	1.0 .43	
711	.75	10	0.6 .35	

Table II (continuation).

hkl	d_{hkl}	Calculated Intensity for $u = 0.235$	Observed Intensity Laue 4	Observed Intensity Laue 6
641	.74	3	0.3	.38
720	.74	13	0.7	.37
553	.70	8	0.6	.37
643	.69	5	0.4	.39
652	.68	7	0.3	.37
733	.66	6		0.5
742	.65	8	0.4	.39
821	.65	2	0.1	.36
830	.63	1	0.05	.39
831	.63	2		0.2
751	.62	4		0.4
841	.60	2		0.3
753	.59	3		0.3

Description of the structure.

The atomic arrangement found for sulvanite is a new type, shown in Figure 3. Each copper atom is surrounded by four sulfur atoms at the corners of a nearly regular tetrahedron. Each vanadium atom is surrounded by four sulfur atoms at the corners of a regular tetrahedron. Each sulfur atom is surrounded by three copper atoms at three of the corners of a nearly regular tetrahedron, and a vanadium atom not at the fourth corner of the tetrahedron, but in the negative position to this; that is, in the pocket formed by the three copper atoms.

It is probable that there are bonds of essentially covalent type between each atom and its four nearest neighbors. The mutual orientation of the four sulfur bonds is very surprising; for in all other sulfur-containing covalent crystals whose structures are known with certainty, such as ZnS , MoS_2 , FeS_2 , etc., the sulfur bonds are at approximately tetrahedral angles. It is true, however, that other angles may be expected on theoretical grounds, inasmuch as the 3d as well as 3s and 3p orbital wave functions may take part in bond formation¹⁾, in which case bonds at 110° and 71° may well be formed. The factors determining the stability of such bonds rather than tetrahedral bonds are not known. The following argument suggests that electrostatic interactions may be important in stabilizing the sulvanite structure. If each of the atoms in sulvanite forms four extreme covalent bonds, each consisting of two electrons

1) See R. Hultgren, Physic. Rev. 40, 891. 1932.

shared equally between two nuclei, then the average electric charges on the various atoms will correspond to the formula $Cu_3^{\pm} V^+ S_4^{++}$. In the sulvanite structure the ions immediately adjacent to each ion are the same as in the sphalerite-type structure discussed above and eliminated by the X-ray data. In the next sphere of influence, however, there is a difference; in the sulvanite structure six of the negatively charged copper

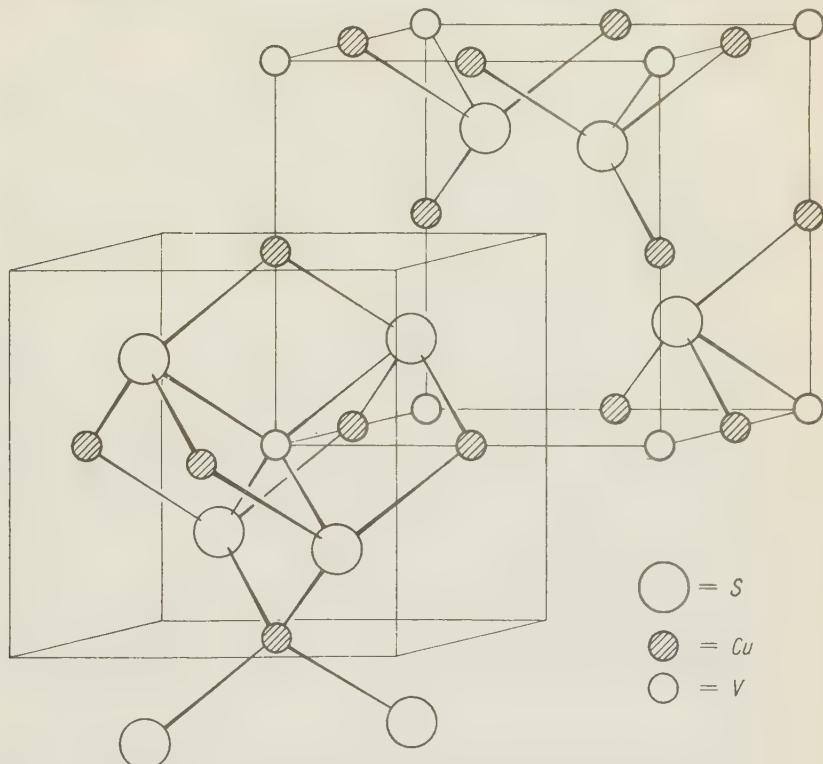


Fig. 3. The atomic arrangement in sulvanite, Cu_3VS_4 .

atoms are brought to within $\frac{1}{2}a_0$ of each positively charged vanadium atom, with a resultant stabilization of the structure because of the Coulomb terms. This is shown by the Madelung constants, which have the values 39.217174 for $Cu_3^{\pm} V^+ S_4^{++}$ with the sulvanite structure and 37.026993 for the sphalerite-type structure (each for $u = \frac{1}{4}$, and referred to a_0), corresponding to an energy difference of 135 kcal/mole in favor of the sulvanite structure. This consideration is, of course, too idealized, for the bonds without doubt have considerable ionic character, which

operates in such a direction as to make the metal atoms more positive and the sulfur atoms more negative¹). If this occurs to the extent indicated by the formula $Cu_3^{\pm}V^{++}S_4^+$, the Madelung constants become 17.249703 and 14.329462, respectively, the sulfanite structure being then favored by the energy difference 180 kcal/mole. Only if the ionic character were to become so pronounced as to make the copper atoms positive would the Madelung constant for the sulfanite structure fall below that for the sphalerite-type structure.

The interatomic distances found are $V-S = 2.186 \pm 0.040 \text{ \AA}$ and $Cu-S = 2.285 \pm 0.014 \text{ \AA}$. The $Cu-S$ distance is somewhat smaller than the sum of the tetrahedral radii²) for sulfur and univalent copper, 2.39 \AA . As in the case of chalcopyrite, this probably indicates that the valence states are not well defined as $Cu_3^IV^VS_4$, but fluctuate, the copper resonating between cuprous and cupric states and the vanadium between quinquevalent and lower states.

Summary.

The study by means of Laue and oscillation photographs of the cubic mineral sulfanite, using single crystals from Mercur, Utah, has shown the unit of structure to have $a_0 = 5.370 \pm 0.005 \text{ \AA}$, and to contain 1 Cu_3VS_4 . The space group is $T_d^1-P\bar{4}3m$. The atomic arrangement is a new type, V at 000, 3 Cu at $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$, and 4 S at uuu , $u\bar{u}\bar{u}$, $\bar{u}u\bar{u}$, $\bar{u}\bar{u}u$, with $u = 0.235 \pm 0.004$. Smallest interatomic distances are $V-S = 2.186 \pm 0.040 \text{ \AA}$, and $Cu-S = 2.285 \pm 0.014 \text{ \AA}$.

We are indebted to Dr. W. T. Schaller of Washington, D. C., for lending us the excellent crystals of sulfanite for investigation, and to Dr. J. Sherman of this Laboratory for the calculation of the Madelung constants.

July 22nd, 1932. Contribution No. 332 from the Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.

Received August 7th, 1932.

1) For a discussion of ionic character of covalent bonds see Linus Pauling, *Pr. Nat. Acad. Am.* 18, 414. 1932; *J. Am. chem. Soc.* 54, 3570. 1932.

2) Linus Pauling and M. L. Huggins, *Z. Krist.* to be published.

Note on the Crystal Structure of Rubidium Nitrate.

By

Linus Pauling and J. Sherman in Pasadena.

(With 1 Figure.)

Rubidium nitrate is described¹⁾ as forming orthorhombic bipyramidal crystals which are so closely pseudohexagonal as to have been usually considered as belonging to the hexagonal system. They are, however, reported to be biaxial, with a very small axial angle. Zachariasen²⁾, neglecting the very small departure from hexagonal symmetry, analyzed powder, rotation, and Laue photographs, and stated that the unit of structure is a rhombohedron with $a_0 = 7.37 \text{ \AA}$ and $\alpha = 109^\circ 28'$, containing 4 RbNO_3 , space group C_{3v}^5 . We have investigated the crystal, and have found Zachariasen's results to be incorrect. Assuming the crystal to be hexagonal, the unit of structure is a hexagonal prism with $a_0 = 10.45 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.38 \text{ \AA}$, containing 9 RbNO_3 , probable space-group C_{3v}^2 .

Zachariasen found that powder and rotation photographs were compatible with a pseudocubic unit with $a_0 = 4.26 \text{ \AA}$, containing 1 RbNO_3 . The stronger reflections on rather poor oscillation photographs which we prepared from a needle $0.8 \times 0.5 \times 4 \text{ mm}$, using molybdenum radiation, were also accounted for by such a unit, but a few weak reflections were observed requiring a larger unit. The determination of the true unit was made with the aid of data from Laue photographs, prepared with radiation from a tungsten-target tube operated at a peak voltage of 50 kV, corresponding to a short wave-length limit of 0.24 \AA . Representative data from one such photograph, on which over 160 Laue spots

1) Groth, »Chemische Krystallographie«, 2, 75.

2) W. H. Zachariasen, Skr. Norske Vid.-Akad. Oslo, I. Mat.-Natv. Kl., 1928, 74—82. Zachariasen used Laue data in determining the size of the unit, writing »Die Bestimmung der Elementarzelle von RbNO_3 zeigt, welche Vorsicht notwendig ist, wenn man nur mit der Pulver- oder Dreh-Methode arbeitet«. Our correction of his results shows that care should be taken in applying the Laue method also.

appeared, are given in Table I. Indices were first assigned on the basis of a rhombohedral pseudo-cubic unit, and values of $n\lambda$ were calculated with the use of the values $a_0 = 8.52 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$. It was found that this

Table I.
Data from Laue Photograph No. 3 of $RbNO_3$.
Incident beam 2° from $[1\bar{2}\cdot 0]$.

hkl	$n\lambda$	$HI \cdot L$	$n\lambda'$	hkl	$n\lambda$	$HI \cdot L$	$n\lambda'$
301	0.54 Å	25·2	0.27 Å	927	0.215 Å	41·6	0.323 Å
150	.95	94·4	.475	546	.365	41·5	.548
041	.632	72·5	.316	276	.329	21·5	.444
072	.290	41·3	.435	816	.273	41·5	.410
470	.278	61·1	.417	9·5·10	.257	32·8	.386
403	.675	72·7	.328	10·6·5	.273	92·3	.410
705	.348	41·4	.522	542	.470	51·1	.705
320	.552	71·1	.276	762	.231	71·1	.347
302	.690	51·5	.345	3·11·1	.271	62·3	.437
121	.814	21·4	.407	4·11·3	.357	53·6	.536
321	.524	81·2	.262	2·13·3	.283	73·6	.425
331	.708	22·1	.354	381	.226	61·2	.339
313	.860	42·7	.430	6·11·4	.294	43·7	.441
453	.294	41·4	.441	5·12·4	.276	53·7	.414
151	.870	84·7	.435	573	.404	22·5	.606
657	.268	41·6	.402	2·10·3	.295	52·5	.443
837	.239	31·6	.359	4·11·3	.251	82·5	.377
3·11·4	.217	52·6	.326	198	.358	32·6	.537
182	.220	51·3	.330	11·3·7	.258	82·5	.387
273	.231	31·4	.347	275	.531	41·5·10	.266
3·10·5	.213	61·4	.320	583	.258	61·2	.387
3·11·10	.238	32·8	.357	10·9·5	.302	11·3·2	.453
531	.840	10·4·1	.405	162	.383	31·3	.575
591	.352	42·1	.528	774	.284	42·6	.426
792	.294	32·0	.437	813	.214	31·4	.321
561	.314	61·0	.471	834	.269	61·3	.404
271	.306	51·2	.459	11·6·7	.318	10·3·4	.477
5·10·3	.393	43·6	.590	954	.273	12·6	.410
483	.383	32·5	.575	9·10·5	.243	23·8	.365
151	.870	84·7	.435				

unit could not account for the observed reflections, inasmuch as planes of ten forms gave $n\lambda$ -values lower than the short wave-length limit 0.24 Å. ($3 \cdot 10 \cdot 5$), for example, having $n\lambda = 0.213 \text{ \AA}$. The corresponding hexagonal unit, with $a_0 = 12.05 \text{ \AA}$, $c_0 = 14.76 \text{ \AA}$, also does not account

for these reflections. The smallest unit which does is the hexagonal unit rotated through 30° from this, and having

$$\begin{aligned}a_0 &= 10.45 \text{ \AA}, \\c_0 &= 7.38 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

This unit contains 9 $RbNO_3$, corresponding to a density of 3.134 g./cm^3 , observed values being 3.110 — 3.131 . This is the smallest unit which accounts for the Laue data, and it may be accepted with some confidence as the correct one, provided that the crystals are considered to be hexagonal. Table I contains¹⁾ values of $n\lambda$ for planes (hkl) referred to the pseudocubic unit with $a_0 = 8.52 \text{ \AA}$, and values of $n\lambda'$ for planes (HIL) referred to the true unit, the transformation being

$$\begin{aligned}H &= h - 2k + l \\I &= h + k - 2l \\L &= h + k + l\end{aligned}$$

$n\lambda' = \frac{n\lambda}{2}$ unless $h + k + l$ is divisible by 3, in which case $n\lambda' = \frac{3}{2} n\lambda$, and HIL are divided by 3.

In view of the very small departure of the crystal from hexagonal symmetry, it seems worth while to discuss its structure as though it were hexagonal! The Laue photograph showed a vertical plane of symmetry parallel to one of the a -axes, so that the possible space groups are C_{3v}^2 , C_{3v}^4 , D_3^1 , D_3^3 , D_3^5 , D_{3d}^1 , and D_{3d}^2 . Of these C_{3v}^4 and D_{3d}^2 permit no odd-order reflections from $\{HH \cdot L\}$, so that the observed reflections (84·7) and (42·7) eliminate these space groups. The observed piezoelectric effect shown by the substance²⁾ also eliminates D_{3d}^1 (as well as D_{3d}^2).

The fact that all strong reflections correspond to a pseudocubic unit with $a_0 = 4.26 \text{ \AA}$ shows, as Zachariasen pointed out, that the rubidium atoms approximate positions at the points 000 of such a pseudocubic lattice. It is probable that the oxygen atoms are roughly in the positions $0\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}0\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}0$, causing Rb and O together to give a cubic close-packed aggregate, and that the oxygen atoms in groups of three form with nitrogen nitrate ions similar in shape and size to those in sodium nitrate. The low birefringence of the crystal indicates that these ions are not all parallel to the basal plane. More than one structure satisfying these conditions

1) Data for one plane from each of the 59 forms on the photograph for which either $n\lambda$ or $n\lambda'$ fell below 0.48 \AA are included in the table.

2) A. Hettich and H. Steinmetz. Z. Physik **76**, 688. 1932.

can be found; one of them, based on the space group C_{3v}^2 , is shown in the figure. Because of the large number of parameters involved and the small

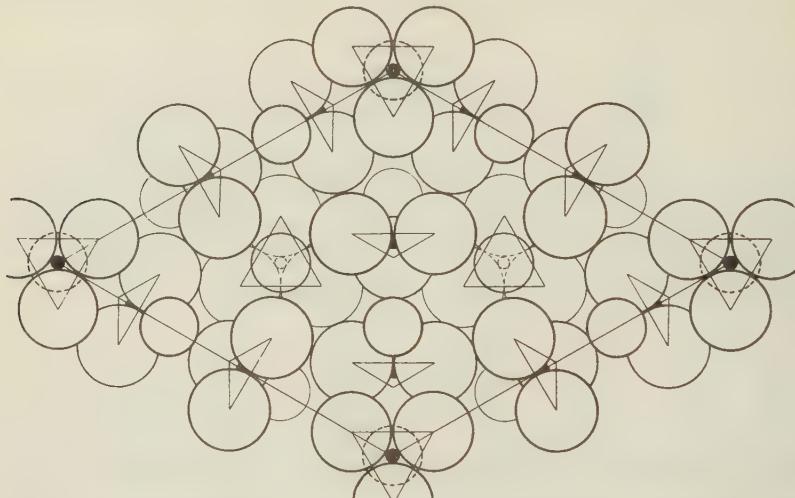


Fig. 1. A suggested structure for $RbNO_3$. The largest circles represent oxygen atoms, smallest nitrogen atoms, and others rubidium atoms. The rubidium and oxygen atoms are in an approximate cubic close-packed arrangement; their distribution among the three superposed layers shown is indicated by the three line widths.

scattering powers of N and O , it has not been found possible to test this structure by means of X-ray intensity data.

The smallest orthorhombic unit of structure which will account for the Laue data has $a_0 = 18.08 \text{ \AA}$, $b_0 = 10.45 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.38 \text{ \AA}$, is end-centered on c , and contains 18 $RbNO_3$.

Summary.

The unit of structure of $RbNO_3$, treated as a hexagonal crystal, has $a_0 = 10.45 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.38 \text{ \AA}$, and contains 9 $RbNO_3$. A possible atomic arrangement with the symmetry of space group $C_{3v}^2 - H\ 3m$ is suggested.

Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology,
August 1932. Communication No. 336.

Received August 25th, 1932.

An X-ray Investigation of the 12-Molybdo-phosphates and Related Compounds.

By

J. L. Hoard in Pasadena.

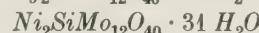
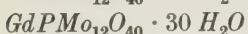
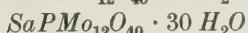
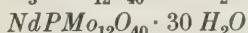
(With 2 figures.)

Introduction.

This X-ray investigation of the crystal structure of some of the heteropolyacids and their salts represents an attempt to determine the true molecular structure of these compounds. On account of their exceedingly complex nature, however, the work described in the following paragraphs has yielded only a quite limited class of information.

The heteropolyacids such as 12-molybdophosphoric acid, $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$, are treated at some length in various comprehensive works on inorganic chemistry (1). All of the considerations here presented have to do with representatives of the so-called 12-class in which the number of molybdenum or tungsten atoms per central atom (silicon, phosphorus, boron, etc.) is 12. Many other compounds are known in which this ratio is less than 12, but this figure is believed to represent the upper limit for stability.

Of this so-called saturated 12-class, the following compounds have been subjected to an X-ray examination:



The above compounds have either been previously reported (2) or have been shown during the course of this investigation to possess cubic symmetry.

Preparation of Compounds For Study.

12-Molybosilicic acid was prepared according to the directions of Rosenheim and Jaenicke (3), and the other acids, obtained commercially, were Baker's *CP* grade. The various salts listed above were

prepared by dissolving the calculated quantitites of (*Mg*, *Ni*, *Be*) CO_3 , (*Gd*, *Sa*) $Cl_3 \cdot 6 H_2O$, and Nd_2O_3 in solutions of the proper acid. The rare earth compounds were obtained through the courtesy of Dr. Simon Freed of the University of California. All of the compounds investigated with X-rays crystallize as apparently regular octahedra, crystals as large as 6 or 8 mm. on an edge being obtained in some cases. The compounds containing molybdenum possessed a characteristic yellow color.

Inasmuch as none of the crystals studied are at all stable in air, but upon exposure soon become covered with a layer of powdered material through loss of water, and in addition are mostly unstable above 50° C., some difficulty was experienced in connection with the collection of the necessary data for this study. The three rare earth salts of molybdophosphoric acid had not been previously reported in the literature. They were identified as normal salts, and as crystallizing in the cubic system as outlined below.

For the identification of these compounds as the normal salts of the acids, the following rough partial analysis was performed. Crystals of the compound were removed from the saturated solution, and were dried more or less thoroughly, but as quickly as possible by pressing them between filter papers. A sample was weighed out quickly, and was then dissolved in distilled water. The rare earth ion was precipitated as oxalate by the addition of concentrated oxalic acid, and the mixture was warmed until the precipitate was coagulated. The solid was filtered off and washed first with warm oxalic acid solution, and finally with distilled water. After ignition in a porcelain crucible, the residue was weighed as M_2O_3 . It was necessary to use small quantities of the compound, from 16—25 mg. of the oxide being obtained in each case. However, the final residue had the appearance characteristic of the pure rare earth oxide in each case. The percentages of rare earth calculated from experiment and from the formula $MPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ are given in Table I.

Table I.
The Rare Earth Content of Certain Salts of Molybdophosphoric Acid.

	Rare Earth Content		
	<i>Nd</i>	<i>Sa</i>	<i>Gd</i>
Experimental	5.35%	4.98% 5.13	5.73%
Theoretical	5.77	5.98	6.24

The experimental values are uniformly somewhat low, but the normal salt is indicated for each compound. The loss of from 1—3 mg. of the oxide as unprecipitated oxalate would account for the discrepancy in each case. Any solution adhering to the sample would cause an error in this direction also.

Upon heating a sample of the neodymium compound to constant weight in an oven at 105°, a loss of weight equivalent to about 20 H_2O per molecule was found. After further gentle heating to constant weight over a small open flame, a loss in weight equivalent to 29.9 H_2O per molecule was obtained. It was assumed, therefore, that the correct formula for this and the two other closely related rare earth compounds is $MPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$. In any case, two of three molecules of water in the formulas as written do not affect materially the considerations of this paper.

Crystallographic Examination.

Crystals of these rare earth compounds were mounted upon a goniometer used as a one-circle instrument with the edge, [01 $\bar{1}$], of an octahedral face vertical, and four measurements were taken from octahedral faces during rotation through 360°. On account of the rapid deterioration of the crystal faces, signals were good only for about five minutes at most. During this period, however, repeated measurements from the same face usually gave values differing among themselves by less than three minutes. Three observations were taken for each face, and from the mean values the interfacial angles listed in Table II were obtained. The values for $GdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ are for two different crystals, for each of which only three faces gave usable signals.

Table II.
Goniometric Data from Crystals of $MPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$
[0 1 $\bar{1}$] Vertical.

	Calculated for Cubic System	Observed for $NdPMo_{12}O_{40}$ · 30 H_2O	Observed for $SaPMo_{12}O_{40}$ · 30 H_2O	Observed for $GdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$
(111) : (111)	109° 28'	109° 25.5'	109° 28'	109° 27' 109° 27.5'
(111) : (111)	70° 32'	70° 32'	70° 31'	70° 28.5' 70° 29.5'
(111) : (111)	109° 28'	109° 27.5'	109° 29.5'	
(111) : (111)	70° 32'	70° 35'	70° 31.5'	

The data of Table II provide strong evidence that these compounds crystallize in the cubic system. This is further affirmed by the fact that the crystals appeared to be isotropic when examined with a polariz-

ing microscope. Molybdophosphoric acid, reported as cubic, and crystallizing in small, quite perfect octahedra, was perhaps very weakly birefringent under a polarizing microscope, but the phenomenon was not at all marked.

Determination of the Unit Cell and Space-Group.

Laue photographs were prepared with the X-ray beam inclined at various small angles to the normal to (111) using general radiation from a tungsten anticathode tube operated at a peak voltage of about 55 kv. Oscillation photographs were prepared by reflecting *MoKa* radiation filtered through zirconia from (111). On account of the instability of these crystals in air, it was necessary to protect them in some manner. It was found most satisfactory to stick the crystal to a cover glass with



Figure 1. Laue photograph of $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ taken with the incident beam nearly normal to (111).

a film of optical wax, and then to cover it with vaseline. A crystal thus treated could be preserved in good condition for at least a week.

An additional difficulty arose because of the large absorption for X-rays of the tungsten and molybdenum atoms. Due to their ease of decomposition and softness, the crystals could not be ground conveniently to very thin plates, so that it was necessary to use very long exposures. This was especially true for the compound containing tungsten, for which



Figure 2. Oscillation photograph from (111) of $Mg_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$ with $[1\bar{1}0]$ vertical.

only two or three really satisfactory photographs were obtained. Crystals of $Be_2SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$ seemed to be somewhat more imperfect in structure than were the crystals containing molybdenum.

In the considerations which follow, $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ will serve as the prototype for all of the compounds containing molybdenum, since the Laue and oscillation photographs obtained for any two members of this class were apparently indistinguishable. Examples of such photographs are reproduced in Fig. 1 and 2. It should be mentioned also

that a crystal to plate distance of 7.5 cm. for the Laue photographs was demanded by the complexity of the pattern.

Making use of the Bragg equation, $n\lambda = 2d \sin \theta$, equatorial reflections on a (111) oscillation photograph of $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ lead to an observed spacing of $d(111)/n_1 = 13.334 \text{ \AA}$ (see Table V). The smallest possible cubic unit is one with $a_0 = \sqrt[3]{3} \cdot d(111)/n_1$ in which $n_1 = 1$, that is, $a_0 = 23.10 \text{ \AA}$. All values of $n\lambda$ calculated on the basis of this unit for the reflections appearing upon two completely indexed Laue photographs were found to be above the short wave length limit, 0.24 \AA , of the radiation employed. Data which include all reflections in the first-order for one of these photographs are given in Table III, the extreme values of $\sin \theta$ and $n\lambda$ being listed for each form. For the two photographs, a total of more than 50 distinct forms reflected in the first order, with rather complex indices in most cases. Only those reflections for values of $n\lambda$ less than 0.48 \AA need be purely first-order, of course.

Table III.
Data in the First-Order from a (111) Laue Photograph of
 $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$.
(Pure first-order reflections for $0.24 \text{ \AA} < n\lambda < 0.48 \text{ \AA}$)

Form $\{hkl\}$	$\sin \theta$		$n\lambda$	
	Min.	Max.	Min.	Max.
733	.051	.094	.29 \AA	.53 \AA
515	.056	.106	.36	.68
13 · 5 · 5	.097	.141	.30	.44
13 · 3 · 7	.094	.141	.29	.44
13 · 9 · 1	.097	.118	.28	.34
955	.072		.29	
937	.073		.28	
949	.072		.26	
719	.069	.076	.28	.31
717	.084		.39	
735	.062	.086	.31	.43
359	.076	.079	.29	.31
517	.073	.092	.39	.49
3 · 13 · 13	.106	.118	.26	.29
335	.066	.108	.46	.76
9 · 11 · 5	.091	.132	.28	.40
11 · 11 · 3	.105	.133	.31	.39
11 · 1 · 9	.096	.146	.31	.47
11 · 1 · 7	.108	.158	.38	.55
13 · 7 · 9	.118	.122	.31	.32
759	.115	.140	.42	.52

Table III (continuation).

Form $\{hkl\}$	$\sin \theta$		$n\lambda$	
	Min.	Max.	Min.	Max.
1·17·11	.131	.169	.30 Å	.38 Å
13·5·13	.126	.174	.31	.42
11·5·11	.152	.157	.43	.44
19·19·9	.180	.206	.29	.33
9·9·13	.136	.178	.34	.45
11·11·15	.164		.35	
9·7·11	.158	.160	.46	.46
13·9·15	.162	.206	.34	.43
15·3·13	.119	.168	.27	.38
13·3·11	.141	.181	.37	.48
11·9·13	.185	.186	.44	.44
13·7·13	.179		.42	
17·7·15	.194	.200	.38	.39
19·9·17	.204	.209	.35	.35
15·5·13	.172	.221	.39	.50
19·5·15	.184	.192	.34	.36
19·3·13	.199	.215	.39	.43
17·1·11	.174	.207	.39	.47
11·11·7	.196	.220	.39	.44
17·1·9	.196	.215	.47	.51
13·1·9	.156	.171	.45	.50
15·1·9	.139	.189	.36	.49
1·19·11	.173	.188	.36	.39

If 8 molecules of $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ be placed in a cubic unit with $a_0 = 23.1 \text{ \AA}$, the calculated density is 2.68 g/cm^3 , to be compared with the experimental value $2.62 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ determined by the displacement method using benzene. In determining these densities, the crystals were dried in the manner previously described so that very accurate values are not to be anticipated. However, this cubic unit with $a_0 = 23.1 \text{ \AA}$ containing 8 molecules of the compound would seem to be well established.

In Table IV, data are given for all of the compounds for which the size of the unit cell was determined in the manner already described. The unit is well established for the three rare earth salts of molybdophosphoric acid, and for $Mg_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$. Only a photograph of rather low intensity was indexed for $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ and none at all for $Ni_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$, but a rather careful comparison of both Laue and oscillation photographs with those of the rare earth salts reveals nothing different. Hence the conclusions regarding size of unit and space-

group may be expected to apply equally to all of the compounds just enumerated.

Table IV.
Data Establishing the Size of the Unit Cell.

Compound	Edge of Unit Å	Density, g/cm ³	
		Calculated	Experimental
<i>NdPMo₁₂O₄₀ · 30 H₂O</i>	23.10 ± 0.03	2.68	2.62
<i>SaPMo₁₂O₄₀ · 30 H₂O</i>	23.1	2.69	2.60
<i>GdPMo₁₂O₄₀ · 30 H₂O</i>	23.1	2.70	—
<i>H₃PMo₁₂O₄₀ · 30 H₂O</i>	23.1	2.53	2.52
<i>Mg₂SiMo₁₂O₄₀ · 31 H₂O</i>	23.04 ± 0.03	2.62	2.56
<i>Ni₂SiMo₁₂O₄₀ · 31 H₂O</i>	23.0	2.69	—
<i>Be₂SiW₁₂O₄₀ · 31 H₂O</i>	23.3	3.60	3.66

Accurate values of the lattice constants of *NdPMo₁₂O₄₀ · 30 H₂O* and *Mg₂SiMo₁₂O₄₀ · 31 H₂O* were calculated (Table V) from data obtained by reflecting *MoKa* radiation from a (111) face, spectra from a (00·1)

Table V.
Data to Determine the Lattice Constants.

Substance	Reflection	Line (<i>MoK</i>)	<i>d</i> ₍₁₁₁₎	Average
<i>NdPMo₁₂O₄₀ · 30 H₂O</i>	(333)	β	13.333 Å	
		<i>a</i>	13.343	
	(444)	γ	13.327	
		β	13.329	
	(555)	<i>a</i>	13.351	
		β	13.338	
	(666)	<i>a</i> ₁	13.327	
		<i>a</i> ₂	13.347	
	(777)	<i>a</i> ₁	13.323	
		<i>a</i> ₂	13.315	
	(888)	<i>a</i> ₁	13.325	
		<i>a</i> ₂	13.332	
	(999)	<i>a</i> ₁	13.344	
		<i>a</i> ₂	13.342	13.334 Å
<i>Mg₂SiMo₁₂O₄₀ · 31 H₂O</i>	(333)	<i>a</i>	13.299	
		β	13.308	
	(444)	<i>a</i>	13.304	
		<i>a</i> ₁	13.312	
	(555)	<i>a</i> ₁	13.302	
		<i>a</i> ₂	13.318	
	(999)	<i>a</i> ₂	13.287	13.304

face of β -alumina, with $d \frac{(00 \cdot 1)}{2} = 11.248 \pm 0.005 \text{ \AA}$ as determined by comparison with calcite, being recorded simultaneously in order to determine the plate to crystal distance. Lattice constants of 23.1 \AA and 23.0 \AA were used for the molybdophosphates and the molybdisilicates respectively in calculating the data of Table IV; it is conceivable, but improbable, that an uncertainty of as much as 0.3 \AA in the value of a_0 may exist in the case of $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ or of $Ni_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$.

$Be_2SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$ is also included in Table IV. The single Laue photograph of this compound which was indexed had about 36 forms reflecting in the first order with no value of $n\lambda$ falling below the short wave-length limit of 0.24 \AA when calculated upon the basis of a unit with $a_0 = 23.3 \text{ \AA}$. This lattice constant may be in error by as much as 0.3 \AA .

A unit with $a_0 \approx 23 \text{ \AA}$ containing 8 molecules appears from Table IV to be highly probable for these compounds. It should be mentioned, however, that some difficulty was encountered in connection with the appearance upon Laue photographs of quite a number of "anomalous" spots. Usually these were poorly shaped and never did their analogues in other zones appear even with entirely favorable conditions for reflection. Furthermore, spots in the same relative position did not appear upon photographs taken from other specimens of the same compound. In one case ($SaPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$) a well-shaped but very weak spot appeared upon an otherwise excellent photograph. If it represented a real reflection, this spot would have eliminated the three-fold axis normal to (111). Upon taking a series of photographs with another crystal for which the planes of each of the three zones in turn were in favorable position to reflect, no such spot appeared, however. Because of the great complexity of the Laue pattern and the presence of so many very weak reflections, it was more difficult than usual to arrive at a definite decision regarding the true nature of these spots, but it can now be asserted with confidence that they are to be disregarded as bogus. The previous conclusions regarding the crystal symmetry and the size of the unit cell may therefore be accepted as highly probable.

Laue photographs taken with the X-ray beam normal to (111) show a three-fold axis and three planes of symmetry for all of these compounds, so that the point-group symmetry is T_d , O , or O_h . Now reference to Table III reveals no first-order reflections appearing except for hkl all odd, as is required by a face-centered lattice. This was found to be the case for every Laue photograph which was indexed. Assum-

ing, therefore, a face-centered lattice, the following space-groups are to be considered (4):

$$T_d^2, T_d^5, O^3, O^4, O_h^5, O_h^6, O_h^7, O_h^8.$$

T_d^5 , O_h^6 , and O_h^8 , with the same special criteria (4), are eliminated by the presence of reflections with $h = \pm k$ in odd orders, for instance (111), (333), etc. on oscillation photographs, and many reflections in the first-order on Laue photographs (see Table III). Of the five remaining space-groups, O_h^7 does not permit reflection in the second-order for forms of the type $\{0kl\}$ with k even and l odd (4). Because of this fact, and since the face-centered lattice does not permit odd-order reflections except for hkl all odd, no Laue reflections for planes of this kind can occur at a value of $n\lambda$ less than 0.96 Å, i. e., four times the short wavelength limit of 0.24 Å, if the structure be based upon O_h^7 . The absence of all reflections $\{0kl\}$ with k even and l odd in the range $0.48 \text{ \AA} < n\lambda < 0.96 \text{ \AA}$ is therefore strong evidence that O_h^7 is the correct space-group. No reflection which would eliminate O_h^7 was found for any of the compounds listed in Table IV. Table VI contains a partial list of observed absences in the second order for forms of the type $\{0kl\}$ with k even, l odd in the case of $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$. If two or more planes of a form were in position to reflect for values of $n\lambda$ between 0.48 and 0.96 Å, the maximum and minimum values for $\sin \theta$ and $n\lambda$ within this range are indicated in the table. It may be mentioned also that on all photographs $\{095\}$ and $\{075\}$, which are of comparable complexity with the

Table VI.

Observed Absences on Laue Photographs of $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$
as Required by O_h^7 .

Form $\{0kl\}$	Sin θ		$n\lambda$ Å	
023	.068		.87	
043	.103	.065	.95	.60
045	.116	.079	.83	.57
065	.130	.099	.81	.58
067	.155	.100	.78	.50
087	.148		.64	
089	.142		.54	
047	.162	.123	.93	.71
085	.185	.130	.91	.64
0·10·7	.233	.166	.88	.62
0·8·11	.215	.160	.73	.54
0·6·11	.255	.130	.94	.48

forms of Table VI, were observed to reflect in the second-order with medium to fairly strong intensities at values of $n\lambda$ greater than about 0.6 Å.

The material of the preceding paragraphs represents quite convincing evidence for selecting O_h^7 as the space-group of $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$. For the other compounds containing molybdenum of Table IV, the evidence for O_h^7 is quite similar except that no other photograph was sufficiently asymmetric to require a plane of {023} to reflect either in the second-order or not at all. As previously remarked, no photograph was indexed for $Ni_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$ and a rather weak one for $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$, but for the three other compounds at least half a dozen and usually more absences of the type required by O_h^7 were observed. The apparent identity of the patterns observed on photographs taken under analogous circumstances of different compounds of this group supports strongly the view that O_h^7 is the common space-group for all of them.

The data for the single Laue photograph of $Be_2SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$ which was indexed indicates that O_h^7 is also the space-group in this case. As the photograph was not markedly asymmetric, only four forms of the type {0kl} with k even, l odd were in position to reflect in the second-order, and these did not appear. It may be mentioned, however, that {590}, {7·11·0}, and {570} were all observed in the second-order on this photograph.

Discussion of Possible Structures.

Not much progress was made toward finding the actual structure of these compounds, but a brief discussion of some of the possibilities may be of interest. O_h^7 furnishes sets of 8, 16, 32, 48, 96, and 192 equivalent positions (5). The unit cell of $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$, for instance, contains 8 molecules, so that there must be placed: 8 Nd, 8 P, 96 Mo, and at least 320 O and probably more as O and as OH. The properties of these compounds make it highly probable that a large part of the water content is present as water of constitution, so that OH groups may be expected to occupy definite positions in the structure. In any case, not all of the oxygen atoms can be in crystallographically equivalent positions. Unless the molybdenum in this compound is of three kinds crystallographically, it must occupy either 96 f with one or 96 e with two parameters. It would be possible, perhaps, to put molybdenum into one of the two sets of equivalent positions, and fix the parameter value or values with the use of reflections appearing at large values of $\sin \theta$. Such reflections, at least

if they were strong, probably could be regarded as being due largely to molybdenum, although with these compounds the relatively large number of light atoms might still cause complications. Wide-angle reflections of appreciable intensity did not appear, however, even upon oscillation photographs with exposures of more than 1000 m.amp.hrs. For instance, (999) with $\sin \theta = 0.24$ was the last order of (111) to appear with fair intensity. The alternative to this procedure is to compare a complete set of intensities calculated for a predicted structure with those actually observed.

Pauling (6) has predicted a molecular structure for the members of the saturated 12-class of compounds which in itself is able to correlate satisfactorily a considerable mass of chemical and crystallographic data. Hence, it was considered worth while to endeavor to account for observed X-ray intensity relations by putting these complex ions into the unit cell in a manner determined by O_h^7 . The point-group symmetry of the predicted structure for these complex ions is T_d , and this is just the minimum molecular symmetry required by O_h^7 for 8 molecules in the unit cell. It is possible, therefore, to place 8 such ions within a unit cell in accordance with the requirements of O_h^7 .

The predicted complex ion has a formula $[PO_4 \cdot Mo_{12}O_{18}(OH_{36})]^-$, and is of the general form of a regular tetrahedron with the vertices lopped off by planes perpendicular to the three-fold axes. The parameter values in Ångstrom units for a single complex ion with *P* or *Si* at the origin are given by Pauling (6). Hence, it is merely necessary to divide these by a_0 , 23.1 Å, in order to obtain the parameter values to be used in calculating intensities for the unit cell. If this is done, there is obtained (5): 8 *P* in 8 *f*; 32 O_I in 32 *b* with $u = 0.040$; 96 O_{II} in 96 *e* with $v = 0.425$, $w = 0.032$; 48 O_{III} in 48 *c* with $t = 0.146$; 96 O_{IV} in 96 *e* with $v = 0.410$, $w = 0.208$; 192 O_{IV} in the general position with $x = 0.001$, $y = 0.229$, $z = 0.082$; 96 *Mo* in 96 *e* with $v = 0.584$, $w = 0.173$ (the notation is that of Pauling (6)). The oxygen marked O_{IV} have hydrogen associated with them to give hydroxyl groups. For a complete description of the predicted structures for these complex ions, including a number of illuminating sketches, the reader is referred to the original paper by Pauling (6).

Using the values of the parameters just given means that the tetrahedral complex ions with centers at 0, 0, 0 and $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ point toward each other, whereas a change throughout to negative values means that these tetrahedra are base to base; both of these possibilities are to be considered. In making actual intensity calculations, it was convenient to transform the origin to the center of symmetry at $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$. It was

found that with either positive or negative values of the parameters, the calculated intensities for (nnn) did not agree with observation. For instance, although (444) reflected much more strongly than (333) or (222) , it had the smallest calculated structure factor of the three. This structure, therefore, cannot be correct with the assigned parameter values.

However, the predicted structure has ten parameters including two for the relatively heavy and therefore strongly scattering molybdenum atoms. Hence, it is evident that the calculated structure factors may be considerably changed by introducing rather small variations in the parameter values. The manner in which this should be done is not at all obvious, however. For this reason, it was considered advisable to try to fit the complex ions into the unit cell, and to see what changes in parameter values would be necessary in order to obtain generally satisfactory interatomic distances.

If the positive values of the parameters be used, the smallest interatomic distance between atoms of two different ions is the $O-O$ separation of two oxygen atoms in the $96 O_{IV}$ positions. The distance between O in uvu or vuu and O in $\frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-v$, for which u and v have the values previously given, is calculated to be 2.27 \AA . If the negative values of the parameters be used, the smallest separation between two ions is that for two oxygen atoms in the $192 O_{IV}$ positions. The distance between O in yzx and O in $x+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-z$ is calculated to be 2.18 \AA . Now the minimum $O-O$ separation for such a case as this should be about 2.70 \AA , so that the values found are definitely unsatisfactory. All other interatomic distances are, however, fully as large as they need to be, and it seems quite probable that the complex ions could be distorted in a way that would remove the difficulty just mentioned. Some attempts to do this resulted in an improvement of only a little more than 0.1 \AA for the second case, that is, with the tetrahedral ions at $0, 0, 0$ and $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ base to base. It is again very difficult to decide which of the many factors should be varied, and for each such change the calculations are quite laborious. It is quite probable too, that the molybdenum-oxygen bond is not purely ionic, so that it is possible that a smaller separation should be assumed in this case. In any event, it still seems not improbable that these complex ions could be fitted satisfactorily into the unit cell, especially in view of the large number of variable factors and the fact that in the one case but one, and in the other case only two contacts between ions are unsatisfactory. It would still be necessary to test the structure for agreement between calculated and observed intensities, of course, if the results were to be given any great significance.

I wish to express my appreciation of much valuable advice which I have received from Professor Linus Pauling during the course of this work. The investigation was suggested to me by Professor Pauling.

Summary.

Cubic crystals of some of the 12-molybdophosphates and related compounds were subjected to an X-ray examination. There are included: $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$; $NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$; $SaPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$; $GdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$; $Mg_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$; $Ni_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$; and $Be_2SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$. The normal neodymium, samarium, and gadolinium salts of 12-molybdophosphoric acid, not previously reported in the literature, were prepared and shown by goniometric measurements to crystallize in the cubic system. Laue and oscillation photographs lead to unit cells containing 8 molecules with $a_0 \approx 23 \text{ \AA}$. The space-group is probably O_h^7 for all of the compounds studied.

The possibility of fitting 8 complex ions with the molecular structure predicted by Pauling (6) within the unit cell is discussed. With the parameter values as assigned by Pauling, not even rough agreement was found between calculated and observed intensities for reflections appearing upon oscillation photographs. It was found also that either one or two O to O distances between adjacent ions, depending upon whether positive or negative parameter values were used, would be too small. However, it is not improbable that variations in the 10 parameters (2 of which belong to molybdenum) may enter in such a way as to account for both of these discrepancies. The point-group symmetry of the predicted structure for the complex ions is T_d , and this is just the minimum molecular symmetry permitted by O_h^7 with 8 molecules in the unit cell.

References.

1. F. Ephraim, Anorg. Chemie. 4th Edition, Theodor Steinkopf, Dresden and Leipzig 1929.
2. Groth, Chemische Kristallographie. Vol. II. Engelmann, Leipzig 1908.
3. Rosenheim and Jaenicke, Z. anorg. Ch. **101**, 238.
4. R. W. G. Wyckoff, Am. J. Sci. **4**, 175. 1922.
5. R. W. G. Wyckoff, Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Groups. Carnegie Institution of Washington, 2nd Edition, 1930.
6. Linus Pauling, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2868. 1929.

Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology,
Contribution No. 334.

Received August 25th 1932.

The Crystal Structure of Potassium Silver Cyanide.

By

J. L. Hoard in Pasadena.

(With 7 figures.)

Introduction.

The crystal structure of potassium silver cyanide, $KAg(CN)_2$, is of particular interest on account of the presence of the chemically very stable complex anion, $[Ag(CN)_2]'$. It is perhaps of some theoretical importance to know whether the angle between the bonds formed by the silver atom with the cyanide groups within the ion approaches more closely to the tetrahedral angle of $109^{\circ}28'$ or to linearity, that is to 180° . The X-ray investigation of these crystals was undertaken at the suggestion of Professor Linus Pauling, with the hope of reaching a definite conclusion regarding the problem stated above in addition to determining the crystal structure.

The crystals of $KAg(CN)_2$ used in this investigation were obtained from Professor Pauling. They are described by Groth (1) as trigonal with $a = 66^{\circ}57'$, and as showing $\{100\}$ and $\{111\}$, often with a comparable degree of development so that the crystals resemble regular octahedra. As a matter of fact various stages of development of $\{111\}$ were found among the specimens here studied. Some crystals were rhombohedra, others closely resembled regular octahedra, while a few formed plates on $\{111\}$, in addition, of course, to intermediate habits. However, there was nothing in the external appearance to indicate the presence of a polar axis, that is the absence of a center of symmetry within the crystal, a fact of importance in later considerations. No appreciable cleavage is observed for crystals of $KAg(CN)_2$.

Determination of the Unit Cell and Space Group.

All indices used hereafter in this paper will be referred to hexagonal axes with $\frac{c}{a} = 2.377$, the direction of a being that of the projection of a crystallographic rhombohedral axis upon the basal plane; it will be

shown later that these are the axes of the true unit of structure. Laue photographs were prepared using general radiation from a tungsten anticathode tube with the X-ray beam inclined at various small angles to the basal plane, (00·1), and to a rhombohedral face, (2 $\bar{1}$ ·2). Oscillation photographs were prepared by reflecting *MoK α* radiation filtered thru zirconia from (00·1) and from a ground face, (11·0).

The value of a , the edge of the smallest hexagonal unit, was determined from layer line reflections appearing on oscillation photographs for which the radiation was reflected from (00·1). With the projection on the basal plane of a crystallographic rhombohedral axis as the axis of oscillation, the identity distance in this direction as calculated by means of the Polanyi formula, $s\lambda = I \sin \mu$, is found to be 7.34 Å. With, however, a direction in the basal plane which made an angle of 30° with the preceding one as the axis of oscillation, the observed layer line spacings lead to an identity distance of $\sqrt{3} \cdot 7.34 = 12.7$ Å. These results show that a lies along the projection on the basal plane of a crystallographic rhombohedral axis, the unit translation in this direction being about 7.34 Å (accurately 7.384 ± 0.01 Å).

Calculations made by means of the Bragg equation, $n\lambda = 2d \sin \theta$ for the equatorial reflections on oscillation photographs from (00·1) lead to an observed spacing along c of $\frac{d(00\cdot1)}{n_1} = 8.777 \pm 0.010$ Å (see Table II). However, the odd orders are apparently missing upon these photographs, indicating that the true unit translation along c is (2) (8.777) = 17.55 Å. This view is confirmed both by means of Laue photographs, and by the observation that the layer line spacings upon an oscillation photograph with c as the axis of oscillation lead to an identity distance in this direction of about 17.5 Å.

The hexagonal unit with $a = 7.38$ Å, $c = 17.55$ Å was used to calculate values of $n\lambda$ for all of the observed reflections upon two completely indexed Laue photographs. The X-ray beam was slightly inclined to the normal to (00·1) for one of these, and to (2 $\bar{1}$ ·2) for the other. In both cases no calculated value of $n\lambda$ was found to be less than 0.24 Å, the short wave length limit of the radiation employed, while a total for the two photographs of about 56 forms were observed to reflect in the first order. Selected data in the first order from the second of these photographs are given in Table I (with this crystal orientation only two planes, ($h\cdot k\cdot l$) and ($k\cdot h\cdot l$), of each form gave observed reflections).

Table I. Representative first-order Laue data from a $(2\bar{1} \cdot 2)$ photograph.

Form $\{h \cdot k \cdot l\}$	$n\lambda$ Å	Form $\{h \cdot k \cdot l\}$	$n\lambda$ Å
$\bar{4} \cdot \bar{5}$	0.35, 0.47	$6 \cdot 7$	0.27
$5 \cdot 5 \cdot \bar{2}\bar{1}$.39, .42	$4 \cdot 4 \cdot 10$.27
$3 \cdot 2 \cdot \bar{2}\bar{0}$.35	$3 \cdot 6 \cdot 10$.33
$3 \cdot 2 \cdot \bar{1}\bar{5}$.36, .40	$3 \cdot 8 \cdot 15$.32, .36
$2 \cdot 1 \cdot \bar{1}\bar{4}$.43, .46	$3\bar{3} \cdot 2$.24, .42
$3 \cdot 2 \cdot \bar{1}\bar{1}$.29, .35	$4\bar{6} \cdot 5$.35, .44
$1\bar{0} \cdot 8$.26, .30	$5 \cdot \bar{1}\bar{1} \cdot 10$.43, .40
$\bar{4}\bar{5} \cdot 2$.27, .38		

If six molecules of $KAg(CN)_2$ be placed in a hexagonal unit with $a = 7.38$ Å, the calculated density is 2.37 g/cm³, which is in satisfactory agreement with the experimental value of 2.32 ± 0.1 g/cm³ determined by the displacement method using benzene. This unit, therefore, contains 6 $KAg(CN)_2$.

Table II. Data used to determine the axial lengths.

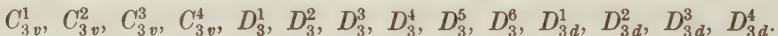
$(h \cdot k \cdot l)$	Order	Line (Mo K)	$d_{(h \cdot k \cdot l)}$	Average
$(00 \cdot 1)$	4	γ	17.554 Å	
	4	β	17.512	
	4	α	17.575	
	6	β	17.547	
	6	a_1	17.537	
	6	a_2	17.568	
	8	γ	17.554	
	8	β	17.541	
	8	a_1	17.544	
	8	a_2	17.535	
	10	β	17.567	
	10	a_1	17.579	
	10	a_2	17.596	
	12	β	17.557	
	12	a_1	17.535	
	12	a_2	17.540	17.553 Å
$(2\bar{1} \cdot 2)$	1	β	3.404	
	1	α	3.403	
	2	β	3.403	
	2	a_1	3.401	
	2	a_2	3.404	3.403

Accurate values for the constants of this lattice were calculated from data given in Table II. Equatorial reflections from the basal plane of β -alumina, with $\frac{d(00\cdot1)}{2} = 11.218 \pm 0.005 \text{ \AA}$ as determined by comparison with calcite, were used to determine the plate to crystal distance. There are obtained:

$$\begin{aligned}a &= 7.384 \pm 0.010 \text{ \AA} \\c &= 17.553 \pm 0.020 \text{ \AA} \\\frac{c}{a} &= 2.377.\end{aligned}$$

If now the underlying lattice were rhombohedral, only planes with $\frac{2h+k+l}{3}$ integral could give any reflections except the third, sixth, ninth, etc. orders. Inspection of the Laue data contained in Table I, for instance, reveals many planes for which $\frac{2h+k+l}{3}$ is not integral, but which reflect for values of $n\lambda$ less than 0.72 \AA , three times the short wave length limit. Also $(00\cdot1)$ reflects in the second, fourth, eighth, tenth, etc. orders, thus clearly demonstrating that the lattice is not rhombohedral. This means, therefore, that the unit hexagonal cell with $a = 7.384 \text{ \AA}$, $c = 17.55 \text{ \AA}$ containing $6 KAg(CN)_2$ is to be accepted as the true one.

Laue photographs taken with the X-ray beam normal to $(00\cdot1)$ show a three-fold axis and three planes of symmetry, so that the point group is C_{3v} , D_3 , or D_{3d} . The space groups based upon a hexagonal lattice which are isomorphous with these point-groups are (2):



Of the space-groups listed, all of those with special criteria except two may be eliminated by the presence of "forbidden" reflections. However, besides the space-groups without special criteria, there are left C_{3v}^4 , and D_{3d}^2 , which have $\{m \cdot m \cdot 2\bar{m} \cdot l\}$ halved (2) for l odd. The procedure adopted was to look for reflections of this type on both Laue and oscillation photographs for which the corresponding planes were in favorable position to reflect. No reflection was found which would rule out C_{3v}^4 , and D_{3d}^2 , although planes of the type $\{m \cdot m \cdot 2\bar{m} \cdot l\}$ with l even were observed to reflect in all orders, as well as planes with l odd in even orders. Among the observed absences required by these space-groups were the following:

1. The odd orders of $(00\cdot1)$ from $(00\cdot1)$ to $(0\cdot0\cdot27)$ inclusive (even orders from $(00\cdot2)$ to $(0\cdot0\cdot28)$ were present).

2. On photographs from (00·1) with a as the axis of oscillation, (2· $\bar{1}$ ·7) to (2· $\bar{1}$ ·19), (4· $\bar{2}$ ·11) to (4· $\bar{2}$ ·19), (2·1·7) to (2·1·19) and (4·2·9) to (4·2·19), all for l odd.

3. On a photograph from (11·0) with c as the axis of oscillation, (11·1), (22·1), (33·1), (44·1), (11·3), (22·3), (33·3), (11·5), (22·5), (33·5), (22·7), (33·7), etc. together with corresponding planes of the negative forms, that is (11·1) etc.

4. On Laue photographs, about 20 forms of the type ($m \cdot m \cdot 2\bar{m} \cdot l$) with l odd in the first order.

A total of about 60 absences of the kind required was observed for planes which were in favorable position to reflect, a number so large as to make it very difficult to account for them with any structure not based upon either C_{3v}^4 or D_{3d}^2 . It seems highly probable, therefore, that an acceptable structure for $KAg(CN)_2$ must be based upon one of these two space-groups.

A fundamental difference between D_{3d}^2 and C_{3v}^4 , arises on account of the fact that the former possesses a center of symmetry while the latter has none. Because of this it is probable that a crystal with a structure based upon C_{3v}^4 will show the pyroelectric effect, while this is not possible in the case of D_{3d}^2 . Hence an experiment demonstrating the presence of pyroelectricity would show definitely that the space-group is not D_{3d}^2 , while a negative result would make D_{3d}^2 seem more probable than C_{3v}^4 . Such an experiment was actually performed upon a crystal of octahedral habit about 5—6 mm. long after the manner described by Martin (3). No pyroelectricity was indicated for $KAg(CN)_2$, although tourmaline and $K_3Cu(CN)_4$ as "blank" substances gave entirely definite positive results¹⁾. Since neither the preceding experiment nor anything in the face development indicated that the crystals lack a center of symmetry, it was attempted next to find a structure based upon D_{3d}^2 .

Determination of the Structure.

Six molecules of $KAg(CN)_2$ must be placed within the unit cell in positions given by the space-group D_{3d}^2 . An examination of the possibilities (4) at once reveals that the structure must have many parameters, so that a "rigorous" determination is hardly possible. The procedure adopted was to make a minimum number of plausible assumptions regarding this compound, and to test their reasonableness wherever possible.

1) Hettich and Steinmetz, Z. Physik 76, 688. 1932, report a negative result for $KAg(CN)_2$ in piezoelectric experiments.

Since the silver atoms have approximately three times the scattering power for X-rays of the potassium ions, which in turn possess about three times the scattering power of carbon or nitrogen atoms, it is to be anticipated that the stronger reflections, particularly those appearing at wide angles of scattering, must be due in large part to silver. The relative unimportance of carbon and nitrogen for large angles of reflection will often be accentuated since it may be expected that these two kinds of atoms usually will not scatter in phase with each other. In fact it is only the presence of such a relatively large number of carbon and nitrogen atoms which causes them ever to be of significance for large angles of reflection, since the scattering power of such light atoms decreases rapidly with decreasing interplanar distance. In view of these considerations, the procedure has been to find reasonable approximate positions first for silver and then for potassium by making use of layer line reflections which appeared upon a number of basal plane oscillation photographs.

The photographs used were of the two kinds previously mentioned, both a and a' direction in the basal plane making an angle of 30° with a being used as axes of oscillation. A horizontal slit system and a crystal with a face 3—4 mm. across were used. Basal plane reflections as far as $(0 \cdot 0 \cdot 28)$ were obtained by taking successive photographs with a 20° cam, the angle between the X-ray beam and $(00 \cdot 1)$ in the starting position being changed according to need.

The indices of all important layer line reflections were assigned without ambiguity by drawing the reciprocal lattice (5) for the orthohexagonal unit, the equations for transformation of indices being (primes refer to the orthohexagonal unit):

$$\begin{aligned} h &= h' \\ k &= \frac{k' - h'}{2} \\ l &= l'. \end{aligned}$$

Besides the various orders of $(00 \cdot 1)$, two types of reflections appearing upon these oscillation photographs were used in the following considerations; namely, those arising from planes with zero index referred either in the one case to a , or in the other case to b , the axis orthogonal to a . In Figures 1—4 are given reproductions of four oscillation photographs with indices indicated for those planes which are used in the considerations to follow.

D_{3d}^2 furnishes four sets of two, two sets of four, two sets of six, and one set of twelve (general) equivalent positions (4). Six silver atoms



Fig. 4. Photograph from (00·1) with [10·0] vertical. 0—20°.

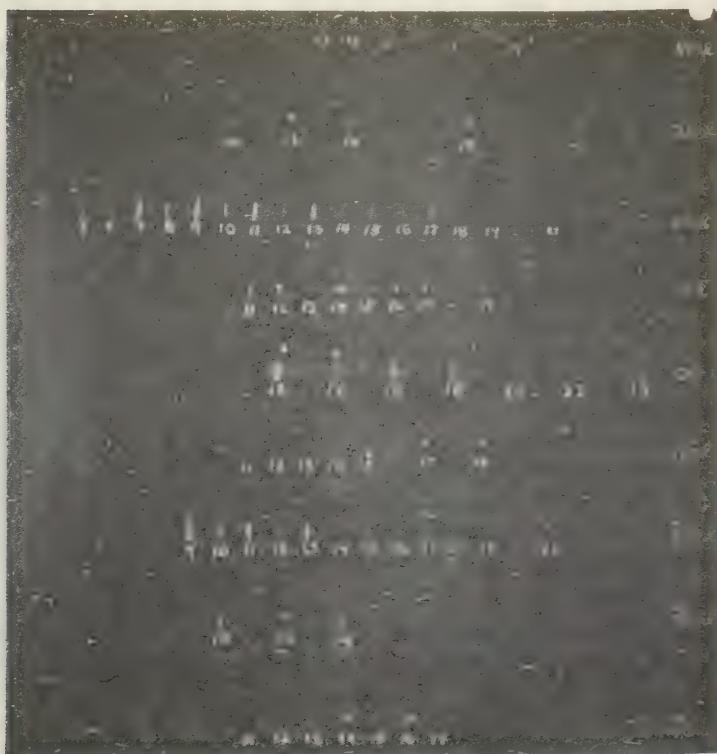


Fig. 2. Photograph from (00·1) with [10·0] vertical. 45—35°.

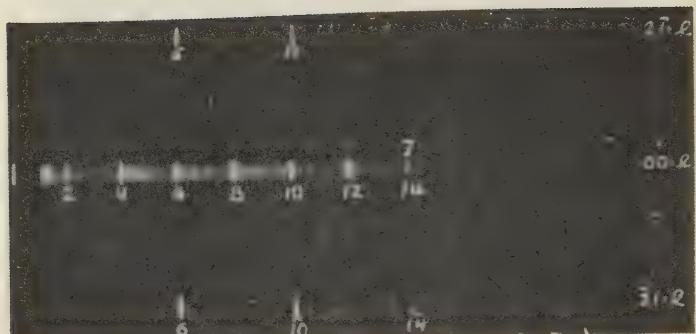


Fig. 3. Photograph from (00·1) with α vertical. 0—20°.

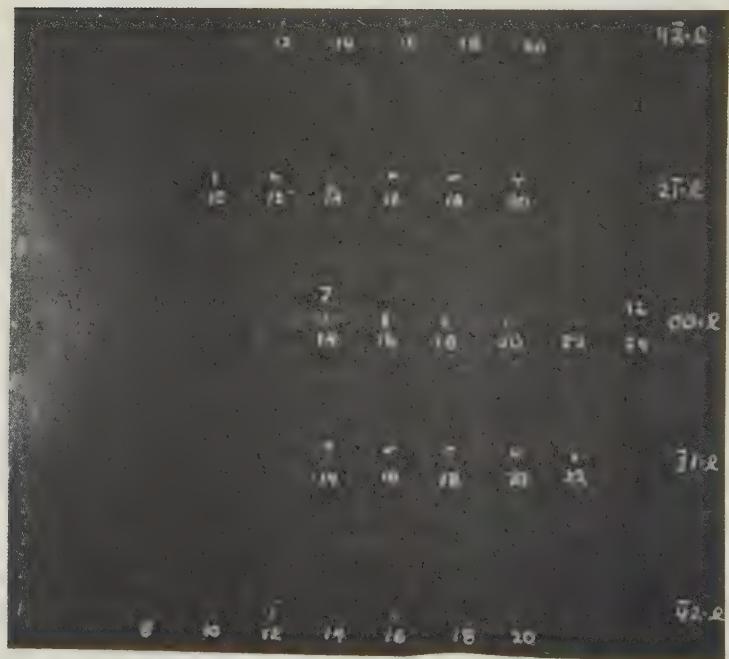


Fig. 4. Photograph from (00·1) with α vertical. 15—35°.

may be placed in one of the two sets of six, or in some combination of the sets of four and two equivalent positions. With silver in $6g$, that is, at $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}; 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$, the structure factor for silver alone is

$$S_{Ag} = 2f_{Ag}[e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi ih} + e^{\pi ik}] \cos \frac{\pi l}{2}.$$

For l odd, $\cos \frac{\pi l}{2} = 0$, and $S_{Ag} = 0$. But it is observed that reflections of the type $(20 \cdot l)$ with l odd are among the strongest appearing upon any of the photographs (see Figures 1 and 2). Furthermore all reflections of this type from $l = 3$ to $l = 21$ appear and each is much stronger than the adjacent reflections with l even for which $6g$ would give $S_{Ag} = \pm 6f_{Ag}$. A similar alternation of intensities is observed for planes of the type $(40 \cdot l)$ (see Figure 2). These data make $6g$ so highly improbable as positions for silver atoms that it is eliminated from further consideration.

The other possibility which would make the silver atoms crystallographically equivalent is $6h$ with positions at

$$u, \bar{u}, 0; 2\bar{u}, \bar{u}, 0; u, 2u, 0; \bar{u}, u, \frac{1}{2}; 2u, u, \frac{1}{2}; \bar{u}, 2\bar{u}, \frac{1}{2},$$

for which (angles are expressed in units of 2π)

$$S_{Ag} = 2if_{Ag} [\sin(hu - ku) + \sin(hu + 2ku) - \sin(2hu + ku)]$$

for l odd, and

$$S_{Ag} = 2f_{Ag} [\cos(hu - ku) + \cos(hu + 2ku) + \cos(2hu + ku)]$$

for l even.

The data indicate that S_{Ag} for $(20 \cdot l)$ and $(40 \cdot l)$ with l odd should be nearly a maximum. For these reflections,

$$S_{Ag} = 2if_{Ag} [2\sin hu - \sin 2hu].$$

Differentiating and setting the result equal to zero, the condition for maxima and minima is found to be

$$\cos hu = \cos 2hu.$$

For $(20 \cdot l)$, S_{Ag} is a maximum for $u = \frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{5}{6}$. For $(40 \cdot l)$, S_{Ag} is a maximum for $u = \frac{1}{12}, \frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{5}{12}, \frac{7}{12}, \frac{2}{3}, \frac{5}{6}, \frac{11}{12}$. The values of u which are not included in both lists give only $|S_{Ag}| = \sqrt{3}f_{Ag}$ for $(20 \cdot l)$, and this does not seem adequate in view of the intensity relations previously discussed. The values of $\frac{1}{3}$ and $\frac{2}{3}$ lead to the more specialized positions $2c$ and $2d$, and are, of course, impossible. There remain $\frac{1}{6}$ and $\frac{5}{6}$ as approximate values for u , and the first of these may be selected arbitrarily without loss of

generality. It may be pointed out that the value $u = \frac{1}{6}$ leads to an equal spacing of silver atoms about 3.67 Å apart in two planes parallel to (00·1), except that one atom per unit cell is missing from each layer (see Figure 7). As the interatomic distance in metallic silver is but 2.89 Å, the above spacing is entirely satisfactory.

Qualitative considerations similar in nature to those already used make the twelve combinations by which six silver atoms are distributed among the various sets of crystallographically non-equivalent positions appear quite improbable. We assume that there should be a very rough correlation, while considering the contribution of silver alone, between calculated and observed intensities for the strong wide-angle reflections of Figures 1—4, but we find striking qualitative disagreement in each of these twelve cases. On the other hand, 6*h* appears to be qualitatively quite satisfactory for silver atoms.

There is apparently no reason to doubt that each silver is bonded to two carbons of cyanide groups, since these complex ions are extremely stable chemically. If both carbon and nitrogen were put into the general position with co-ordinates

$$\begin{aligned} &x, y, z; y-x, \bar{x}, z; \bar{y}, x-y, z; \\ &x, x-y, \bar{z}; \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}; y-x, y, \bar{z}; \\ &\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}-z; x-y, x, \frac{1}{2}-z; y, y-x, \frac{1}{2}-z; \\ &\bar{x}, y-x, z+\frac{1}{2}; y, x, z+\frac{1}{2}; x-y, \bar{y}, z+\frac{1}{2}, \end{aligned}$$

there would be four layers of each kind of atom parallel to the basal plane within the unit cell. By assigning proper values to the six parameters, the carbon and nitrogen atoms may be arranged so as to bear the correct relation to the silver atoms in 6*h* in order to have $[Ag(CN)_2]'$ ions as a structural unit, and at the same time to have the cyanide groups in approximate closest packing within each layer (see Figure 7). It is then possible to put the six potassium atoms in regions of large negative potential, and in fact to arrange them so that each is surrounded by six nitrogens of six cyanide groups at the corners of an octahedron. In other words, $KAg(CN)_2$ is an ionic crystal made up of K^+ and $[Ag(CN)_2]'$ ions, while $[Ag(CN)_2]'$ is an electron pair bond complex, and it seems possible to find a structure which satisfies the exigencies of this mixed state of affairs.

The positions referred to for the potassium ions are given by $2b$ $(0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4})$ and $4f$ $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \bar{u}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}-u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u+\frac{1}{2})$ with u in the neighborhood of $\frac{1}{6}$. Returning to a consideration of various reflections appearing upon oscillation photographs (Figures 1—4), we proceed to calculate the sum of the structure factors of silver and potas-

sium for the more complex planes, taking the silver and potassium parameters as $\frac{1}{3}$ and $\frac{1}{2}$ respectively, and comparing the calculated values with observation. The results are summarized below:

1. For $(40 \cdot l)$ and $(\bar{4}0 \cdot l)$, (Figure 2),

a. l odd,

$$S_{Ag} + S_K = -3\sqrt{3} i f_{Ag},$$

b. l even,

$$S_{Ag} + S_K = -3 f_{Ag}.$$

A quite regular alternation of intensities is observed for the ranges $(\bar{4} \cdot 0 \cdot 11)$ to $(\bar{4} \cdot 0 \cdot 17)$ and $(4 \cdot 0 \cdot 13)$ to $(4 \cdot 0 \cdot 19)$, with the reflections with l odd considerably stronger than the adjacent ones for l even.

2. For $(30 \cdot l)$ and $(\bar{3}0 \cdot l)$, (Figure 2),

a. l odd,

$$S_{Ag} + S_K = 0,$$

b. l even,

$$S_{Ag} + S_K = -2 f_{Ag} + 6 f_K \text{ for } l/4 \text{ integral,}$$

$$S_{Ag} + S_K = -2 f_{Ag} - 6 f_K \text{ for } l/4 \text{ half-integral.}$$

The reflections with l odd are not observed. Only two very weak reflections, $(3 \cdot 0 \cdot 12)$ and $(\bar{3} \cdot 0 \cdot 12)$, are observed for $l/4$ integral (it may be recalled that the scattering power of silver is about three times that of potassium). Strong reflections are observed for $(3 \cdot 0 \cdot 10)$, $(\bar{3} \cdot 0 \cdot 10)$, $(3 \cdot 0 \cdot 14)$, and $(\bar{3} \cdot 0 \cdot 14)$, while $(3 \cdot 0 \cdot 18)$ and $(\bar{3} \cdot 0 \cdot 18)$ also appear. From the construction in the reciprocal lattice which was used to assign these indices, it appears that other planes with $l/4$ half-integral were not in position to reflect.

3. For $(20 \cdot l)$ and $(\bar{2}0 \cdot l)$, (Figures 1 and 2),

a. l odd,

$$S_{Ag} + S_K = 3\sqrt{3} i f_{Ag},$$

b. l even,

$$S_{Ag} + S_K = -3 f_{Ag}.$$

Reflections in the ranges from $(20 \cdot 4)$ to $(2 \cdot 0 \cdot 21)$ and $(\bar{2}0 \cdot 3)$ to $(\bar{2} \cdot 0 \cdot 21)$ appear with those with l odd considerably stronger than the adjacent ones with l even. The intensities for both l odd and l even gradually fall off with increasing l , of course.

4. For $(10 \cdot l)$ and $(\bar{1}0 \cdot l)$, (Figures 1 and 2),

a. l odd,

$$S_{Ag} + S_K = \sqrt{3} i f_{Ag},$$

b. l even,

$$S_{Ag} + S_K = f_{Ag}.$$

Again an alternation of intensities is observed in the ranges from (10·3) to (10·19) and (10·3) to (10·19) with considerably greater intensities for l odd.

5. For $(4\bar{2}\cdot l)$ and $(42\cdot l)$, (Figure 4),

- a. l odd,

$$S_{Ag} + S_K \equiv 0 \text{ (as required by } D_{3d}^2\text{)},$$

- b. l even,

$$S_{Ag} + S_K = 6 f_{Ag} + 6 f_K \text{ for } l/4 \text{ integral,}$$

$$S_{Ag} + S_K = 6 f_{Ag} - 6 f_K \text{ for } l/4 \text{ half-integral.}$$

Quite strong reflections are observed in the ranges from (42·10) to (42·20) and (42·10) to (42·20) with l even. The intensities for $l/4$ integral are in every case stronger than the two adjacent ones for $l/4$ half-integral.

6. For $(2\bar{1}\cdot l)$ and $(\bar{2}1\cdot l)$, (Figures 3 and 4),

- a. l odd,

$$S_{Ag} + S_K \equiv 0 \text{ (as required by } D_{3d}^2\text{)},$$

- b. l even,

$$S_{Ag} + S_K = -2 f_{Ag} + 6 f_K \text{ for } l/4 \text{ integral,}$$

$$S_{Ag} + S_K = -2 f_{Ag} - 6 f_K \text{ for } l/4 \text{ half-integral.}$$

An alternation of intensities is observed in the ranges from (21·6) to (21·20) and (21·6) to (21·20), with the reflections for $l/4$ half-integral decidedly stronger than adjacent reflections for $l/4$ integral.

7. For $(00\cdot l)$, (Figures 1—4),

- a. l odd,

$$S_{Ag} + S_K \equiv 0 \text{ (as required by } D_{3d}^2\text{)},$$

- b. l even,

$$S_{Ag} + S_K = 6 f_{Ag} + 6 f_K \text{ for } l/4 \text{ integral,}$$

$$S_{Ag} + S_K = 6 f_{Ag} - 6 f_K \text{ for } l/4 \text{ half-integral.}$$

The details in the observed reflections are not accounted for by the above structure factors, but there is general qualitative agreement. As would be anticipated from the preceding calculations, and from a consideration of other factors which influence the intensity of scattered X-rays, the $(00\cdot n)$ reflections are observed to be the most intense ones appearing upon these photographs.

The preceding comparisons reveal good qualitative agreement between calculated and observed intensities for each set of layer line reflections. Although of a somewhat less definite character, the intensity relations between layer lines seems to be satisfactory qualitatively. The

structure in its rough outlines now appears to have a considerable probability of being correct, and we proceed to attempt to fix parameter values with some accuracy.

With carbon and nitrogen atoms in the general position, there are three parameters along c , one for carbon, another for nitrogen, and a third for the potassium ions in $4f$. With the use of a simplifying assumption regarding the relative position of carbon and nitrogen atoms of the same cyanide group, it is found possible to evaluate these three parameters using the $(00 \cdot n)$ reflections. Hydrogen cyanide, HCN , is found (6) from band spectral data to be a linear molecule in the normal state with a carbon-nitrogen separation of 1.15 \AA . It seems safe to assume that a similar state of affairs will be maintained in $[Ag(CN)_2]'$, so that the carbon-nitrogen separation will be 1.15 \AA , and both atoms of a cyanide group will lie in a straight line with the silver atom (this does not imply linearity for the complete $[Ag(CN)_2]'$ ion). The separation of silver and carbon atoms is expected to be about 2.1 \AA , so that the length of the $[Ag(CN)_2]'$ ion, if it be linear, is expected to be about 6.5 \AA . Now $c/2$ is observed to be 8.78 \AA , so the possibility of nearly linear ions along c bound together by potassium ions is to be considered. Proceeding from this point, parameter values for carbon and nitrogen may be assigned so that the centers of gravity of the cyanide groups of each layer are in closest packing, and the potassium-nitrogen separation for $u_K = \frac{1}{4}$ is of the right order of magnitude, that is about 2.85 \AA . With this arrangement, the projection of the carbon-nitrogen separation, 1.15 \AA , upon c is 1.02 \AA , and will not be greatly different for reasonable variations in the x and y parameters of carbon and nitrogen. We accordingly assume that the cyanide groups are approximately parallel to c , and place z_C equal to $z_N - \frac{1.02}{17.7}$. With this assumption, the number of parameters along c is reduced from three to two, that is to z_N and u_K .

The structure factor for $(00 \cdot n)$, n even, is

$$S = 6f_{Ag} + 2f_K(-1)^{l/4} + 4f_K \cos nu_K + 12f_N \cos nz_N + 12f_C \cos nz_C$$

in which the f 's are the atomic scattering powers for X-rays for the particular interplanar distance, $d_{(00 \cdot n)}$. The f -values of Pauling and Sherman (7) are employed throughout this paper. After making the substitution $z_C = z_N - 0.058$ in S , the square roots of the relative intensities were calculated by the formula

$$\sqrt{I} = \sqrt{n} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 2\theta} \right)^{\frac{1}{4}} S.$$

Since a horizontal slit system was used, in the various positions for reflection the cross-section of the X-ray beam intercepted by the crystal was proportional to $\sin \theta$ and therefore to n , thus making necessary the inclusion of \sqrt{n} as a factor. It is to be noted that the temperature factor has been omitted.

\sqrt{I} for all even order reflections from $(00 \cdot 2)$ to $(0 \cdot 0 \cdot 28)$ was plotted against z_N in the range from 0 to $\frac{1}{2}$ for several values of u_K in the neighborhood of $\frac{1}{2}$. One set of these, for $u_K = 0.260$, is shown in Figure 5. Now if a reflection of given order was observed to be more intense than another of lower order, only those values of z_N (and u_K) were considered as possible for which \sqrt{I} for the higher order reflection was calculated to be the larger. It is clear that the omission of the temperature factor from the expression used in calculating \sqrt{I} lends the desirable measure of safety in making comparisons of this type. The following intensity relations are observed for the $(00 \cdot n)$ reflections:

$$(00 \cdot 4) > (00 \cdot 2), (00 \cdot 6) > (00 \cdot 2), (00 \cdot 8) > (00 \cdot 2), (0 \cdot 0 \cdot 12) > (00 \cdot 2); \\ (00 \cdot 8) \approx (00 \cdot 4); (00 \cdot 8) > (00 \cdot 6), (0 \cdot 0 \cdot 12) \approx (00 \cdot 6); (0 \cdot 0 \cdot 12) > (0 \cdot 0 \cdot 10); \\ (0 \cdot 0 \cdot 16) > (0 \cdot 0 \cdot 14), (0 \cdot 0 \cdot 18) > (0 \cdot 0 \cdot 14), (0 \cdot 0 \cdot 20) > (0 \cdot 0 \cdot 14); \\ (0 \cdot 0 \cdot 24) > (0 \cdot 0 \cdot 22); (0 \cdot 0 \cdot 28) \geq (0 \cdot 0 \cdot 26).$$

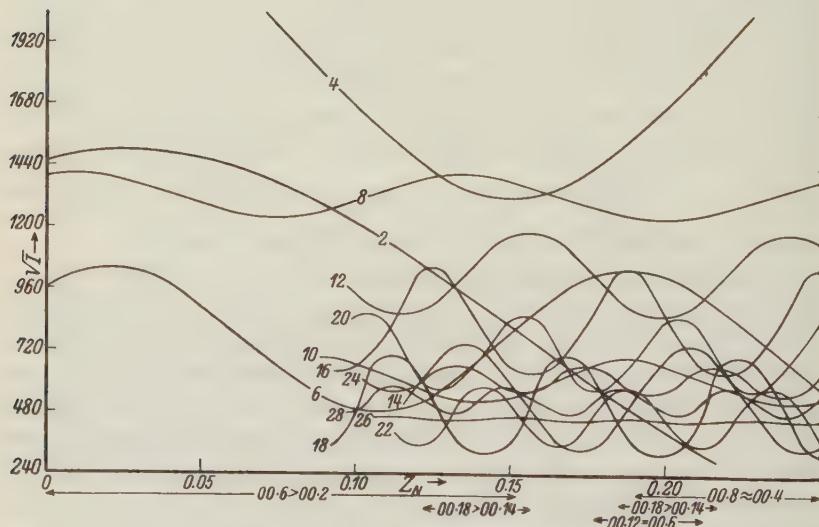


Fig. 5. The calculated intensities of $(00 \cdot n)$ reflections as a function of the nitrogen parameter, z_N , for the potassium parameter, u_K , equal to 0.240 or 0.260.

The comparison $(00 \cdot 8)$ nearly as strong as $(00 \cdot 4)$ limits z_N to values near 0.15 for all values of u_K in the neighborhood of $\frac{1}{4}$. The effect of a small change of $\pm \epsilon$ from 0.250 in the potassium parameter is to make the structure factors and hence \sqrt{I} larger for reflections with $n/4$ half-integral, and smaller for reflections with $n/4$ integral. The sign of the change is of no significance here, but it cannot be more than 0.020, since for such a change the inequalities $(0 \cdot 0 \cdot 24) > (0 \cdot 0 \cdot 22)$ and $(0 \cdot 0 \cdot 20) > (0 \cdot 0 \cdot 14)$ are no longer accounted for satisfactorily. Also the fact that with $u_K = 0.250$, \sqrt{I} for $(0 \cdot 0 \cdot 20)$ is calculated to be much larger than for the adjacent reflection $(0 \cdot 0 \cdot 18)$, whereas $(0 \cdot 0 \cdot 18)$ is observed to be somewhat the stronger of the two indicates that the potassium parameter must be slightly different from $\frac{1}{4}$. A general agreement between calculated and observed intensities which accounts for all of the observed inequalities listed above is obtained for $u_K = 0.260$ or 0.240 , $z_N = 0.167$, $z_C = 0.109$. The ambiguity in the value of the potassium parameter will be considered later.

With the assumptions which have been made, it has been determined that $u_{Ag} \approx \frac{1}{6}$, $u_K = 0.260$ or 0.240 , $z_N = 0.167$, $z_C = 0.109$. It remains to assign values for the other four carbon and nitrogen parameters, to investigate possible variations in u_{Ag} from the value $\frac{1}{6}$, and to decide which value is correct for u_K .

If it be further assumed that the cyanide groups are in close-packed layers parallel to $(00 \cdot 1)$, then their position may now be fixed by the values found for z_N and z_C . Putting $u_{Ag} = \frac{1}{6}$ and assuming that the carbon and nitrogen atoms of a cyanide group lie in a straight line with the silver atom, the values for the other parameters are calculated to be

$$\begin{aligned} x_N &= 0.365; & x_C &= 0.295; \\ y_N &= \frac{1}{3}; & y_C &= \frac{1}{3}. \end{aligned}$$

With the use of the foregoing complete assignment of parameter values, relative intensities were calculated for a particular class of reflections appearing upon Laue photographs taken with the X-ray beam almost exactly perpendicular to $(00 \cdot 1)$, (one such photograph is reproduced in Figure 6). Intensity comparisons were made between those corresponding positive and negative forms, that is, between $\{hk \cdot l\}$ and $\{\bar{h}\bar{k} \cdot l\}$, which reflected in the first order. This is practicable since nearly the same values of $n\lambda$ were observed for all planes of both forms, and hence all factors influencing the intensity of the scattered radiation, with the single exception of the structure factor, are nearly identical for both

forms. Slight departure from an exactly symmetrical orientation of the crystal was taken care of by the following averaging process used in determining relative intensities. The intensities of all significant spots occurring upon three nearly symmetrical photographs of considerably

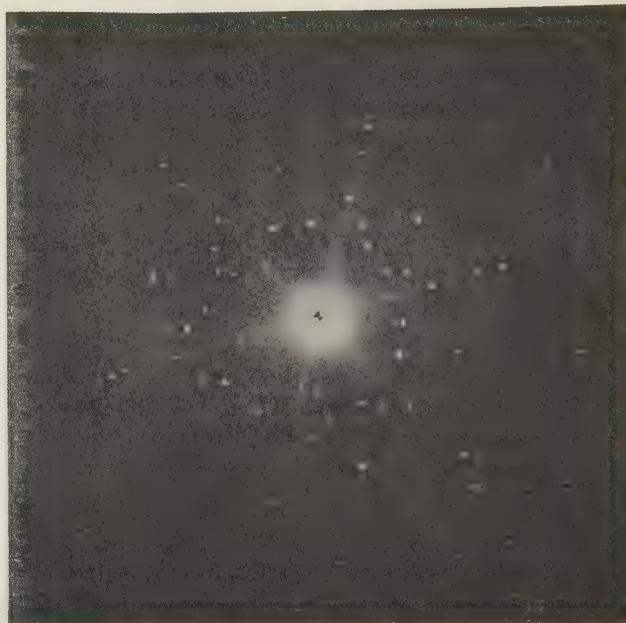


Fig. 6. Laue photograph taken with the incident beam nearly normal to (00·1).

different exposure times were obtained by visual comparison with a scale prepared for the purpose of estimating Laue intensities. The ratio of intensities for corresponding positive and negative forms, $\frac{I_{(\bar{h}\bar{k}\cdot\bar{l})}}{I_{(hk\cdot l)}}$, was evaluated from the foregoing data by comparing reflections on the same photograph for which the values of $n\lambda$ differed by less than about 0.01 Å. Usually about three such comparisons were found for each pair of forms, and gave reasonably consistent results. The mean values obtained together with the approximate values of $n\lambda$ are given in Table III.

These comparisons are especially significant for fixing carbon and nitrogen parameters, for only these atoms are responsible for the differ-

ences in intensities observed between corresponding positive and negative forms. That is,

$$(S_{Ag} + S_K)_{(hk\cdot l)} = (S_{Ag} + S_K)_{(\bar{h}\bar{k}\cdot l)}, \quad l \text{ even};$$

$$(S_{Ag} + S_K)_{(hk\cdot l)} = -(S_{Ag} + S_K)_{(\bar{h}\bar{k}\cdot l)}, \quad l \text{ odd}.$$

The ratio $\frac{I_{(\bar{h}\bar{k}\cdot l)}}{I_{(hk\cdot l)}}$ was calculated using the f -values of Pauling and Sherman, and the parameter values previously suggested. Since it will be shown that 0.260 is the correct value to use for the potassium parameter, the results given in Table III are given for this case only.

Table III.
Intensity relations for certain Laue reflections.
X-ray beam normal to (00·1).

Comparison	$n\lambda$	$\frac{I_{(\bar{h}\bar{k}\cdot l)}}{I_{(hk\cdot l)}}$	
		Calculated	Observed
{33·2} with {33·2}	0.35 Å	1.03	1.0
{14·2} with {14·2}	0.44	3.37	3.5
{24·3} with {24·3}	0.46	1.36	1.4
{13·1} with {13·1}	0.36	1.96	1.7

The foregoing results provide strong general justification for the structure, and indicate that the selection of x and y parameters which has been made is fairly good. This assignment of parameter values leads also, in every case we have tried, to a correct qualitative correlation between calculated and observed intensity ratios of positive to negative forms for reflections appearing upon the oscillation photographs of Figures 3 and 4; in particular for (2·1·10) against (2·1·10), (4·2·12) against (4·2·12), (4·2·14) against (4·2·14), (4·2·16) against (4·2·16), and (4·2·20) against (4·2·20). Since the crystal was not perfectly oriented for these photographs, observed comparisons could hardly be quantitative in nature, and our calculations were carried only far enough to be sure that they came out qualitatively correct. It should be mentioned that other photographs show that (4·2·12) should appear relatively stronger in Figure 4 than it does; it is actually slightly stronger than (4·2·12).

Now if we assume simply that the values of the x and y parameters of carbon and nitrogen lie in the general neighborhood of those just considered, it is possible to fix the value of the silver parameter within narrow limits. Upon an exceptionally clear photograph (Figure 2), (3·0·12) is very faintly but unmistakably observable, while the adjacent reflections

(3·0·11) and (3·0·13) are absent. Now it may be verified that the structure factors for the two cases of (30·l) reduce to the following after putting $u_{Ag} = \frac{1}{6} + \delta$, and making use of the trigonometric addition formulas (angles are expressed in units of 2π):

$$S = 2 f_{Ag} [\cos 6\delta - 2 \cos 3\delta] + 2 f_K [(-1)^{l/4} + 2 \cos lz] \\ + 4 f_C [2 \cos 3/2(x_C + y_C) \cos 3/2(x_C - y_C) + \cos 3(y_C - x_C)] \cos lz_C \\ + 4 f_N [2 \cos 3/2(x_N + y_N) \cos 3/2(x_N - y_N) + \cos 3(y_N - x_N)] \cos lz_N \\ \text{for } l \text{ even,}$$

$$S = -2i f_{Ag} [2 \sin 3\delta + \sin 6\delta] \\ + 4i f_C [(2 \sin 3/2(x_C - y_C) \cos 3/2(x_C + y_C) \\ + \sin 3(y_C - x_C)) \cos lz_C + 4if_N [2 \sin 3/2(x_N - y_N) \cos 3/2(x_N + y_N) \\ + \sin 3(y_N - x_N)] \cos lz_N \text{ for } l \text{ odd.}$$

To calculate S , it is assumed for both carbon and nitrogen that

$$|x - y| < 0.05, \quad \frac{2}{3} - 0.05 < |x + y| < \frac{2}{3} + 0.05.$$

This would seem to be well within the range of variations to be anticipated. In the calculation of the intensities which follows, all factors except the temperature factor are included, and this will be but little different for these neighboring reflections. Either 0.240 or 0.260 for u_K leads to the same result in this case.

Considering the effect of carbon and nitrogen on the calculated intensities for (3·0·11) and (3·0·13), it may be seen by actual calculation that a number of factors in both cases tend to make their contributions quite negligible. In the first place the quantities inside the square brackets are not much different from zero throughout the range of values that have been assumed for the x and y parameters, and in addition the coefficients determined by $\cos lz$ are small for (3·0·11) and are of opposite sign and nearly equal in magnitude for (3·0·13). It now may be asserted with confidence that any substantial contribution to the calculated intensities for these planes must be due to silver alone. For $\delta = 0$, the contribution of silver to these structure factors is also zero.

This is not the case for (3·0·12), however. There is obtained $S_{(3·0·12)} = 2 f_{Ag} [\cos 6\delta - 2 \cos 3\delta] + 5.92 f_K - 1.85 f_C + 8.65 f_N$ using the limits of the range indicated for the x and y parameters of carbon and nitrogen together with $u_K = 0.260$ or 2.240, $z_N = \frac{1}{6}$, $z_C = 0.109$. In order to account for the appearance of (3·0·12), it is necessary to have a calculated intensity of fair magnitude, and the preceding equation shows that this may be obtained only by taking a difference of effective scattering by potassium and nitrogen working against silver and carbon. Now

the scattering due to silver is a minimum for $\delta = 0$, and for this case there is obtained in a manner similar to that employed for the $(00 \cdot n)$ reflections ($\sqrt{I/n} \approx 3.5$ for this case),

$$\sqrt{I/n} \approx +10.$$

This very small value for $\sqrt{I/n}$, representing as it does a preponderance of effective scattering due to potassium and nitrogen over that of silver and carbon, may be made perhaps as much as +15 by taking more reasonable values for the x and y parameters of carbon and nitrogen. Also as the potassium parameter approaches nearer to or departs farther from $\frac{1}{4}$, I is increased or decreased respectively. But, as the silver parameter departs from $\frac{1}{6}$, the value of I only very slowly decreases to zero and then increases, corresponding to a change in preponderance of effective scattering from potassium and nitrogen to silver (and carbon). However, $S_{(3 \cdot 0 \cdot 13)}$ and $S_{(3 \cdot 0 \cdot 11)}$, which were shown to be substantially zero for $\delta = 0$, will mount in value as $|\delta|$ increases relatively with very great rapidity, even while $S_{(3 \cdot 0 \cdot 12)}$ is still decreasing. In fact, for $|\delta| = 0.003$, $S_{(3 \cdot 0 \cdot 11)}$ and $S_{(3 \cdot 0 \cdot 13)}$ will be greater already than $S_{(3 \cdot 0 \cdot 12)}$, and will remain so for further changes in the silver parameter of nearly $\pm \frac{1}{6}$. It is therefore highly probable that $u_{Ag} = \frac{1}{6} \pm 0.001$, and virtually no deviation from the value $\frac{1}{6}$ is to be anticipated.

The preceding argument applies in similar form to the comparison of $(\bar{3} \cdot 0 \cdot 11)$ and $(\bar{3} \cdot 0 \cdot 13)$ with $(\bar{3} \cdot 0 \cdot 12)$, for which the observed intensity relations are as with the corresponding planes of the positive forms.

A comparison of relative intensities within the three sets of reflections $(40 \cdot l)$, $(20 \cdot l)$, $(10 \cdot l)$, all with l odd, leads to the selection of 0.260 rather than 0.240 for the potassium parameter. It is observed that such a series of reflections, say $(20 \cdot l)$ with l odd, may be divided into two sub-series each of which shows a "normal" decline in intensity with increasing angle of reflection, but differing from each other in average intensity. For $(20 \cdot l)$, the reflections with $l = 4n + 1$ are appreciably more intense on the average than those with $l = 4n - 1$, that is, the first sub-series is on the whole recognizably more intense than the second (Figures 1 and 2). An exactly analogous condition holds for $(40 \cdot l)$, but for $(10 \cdot l)$ the relation is reversed, the sub-series with $l = 4n - 1$ being stronger than that with $l = 4n + 1$. Furthermore, the phenomenon is somewhat more marked for higher values of l .

Since for $(20 \cdot l)$ and $(10 \cdot l)$, both with l odd, there are about five reflections for each sub-series, it was considered justifiable to regard the contributions of carbon and nitrogen as averaging out, upon the whole

(rough calculations show that these contributions are small anyway). With this assumption it is easy to show that a small positive deviation from the value of $\frac{1}{4}$ for the potassium parameter accounts for the observed relations. In the expressions which follow, u_K is put equal to $\frac{1}{4} + \varepsilon$ (angles are expressed in units of 2π).

For both $(20 \cdot l)$ and $(40 \cdot l)$ with l odd,

a. $l = 4n + 1$,

$$|S_{Ag} + S_K| = 3\sqrt{3}f_{Ag} + 2\sqrt{3}f_K \sin l\varepsilon,$$

b. $l = 4n - 1$,

$$|S_{Ag} + S_K| = 3\sqrt{3}f_{Ag} - 2\sqrt{3}f_K \sin l\varepsilon.$$

For $(10 \cdot l)$ with l odd,

a. $l = 4n + 1$,

$$|S_{Ag} + S_K| = \sqrt{3}f_{Ag} - 2\sqrt{3}f_K \sin l\varepsilon,$$

b. $l = 4n - 1$,

$$|S_{Ag} + S_K| = \sqrt{3}f_{Ag} + 2\sqrt{3}f_K \sin l\varepsilon.$$

A value of zero for ε means that the potassium ions contribute nothing to the reflections, while a small value for ε means that the main contribution due to silver will be changed somewhat in a regular manner. Since the argument of the sine is $l\varepsilon$, the effect will become more marked with increasing l so long as $|l\varepsilon| < 0.25$ (in the present instance l goes to 24 and $|\varepsilon| = 0.01$). For a positive ε , the intensity relations between the sub-series for each of these three groups of reflections will be properly correlated, whereas for a negative ε , all relations will be reversed. The conclusion is, therefore, that $u_K = 0.260$ rather than 0.240.

The same result may be deduced with the use of the planes of the corresponding negative forms, namely, $(\bar{4}0 \cdot l)$, $(\bar{2}0 \cdot l)$, and $(\bar{1}0 \cdot l)$, for which almost identical intensity relations are observed.

The values with an estimated accuracy of the eight parameters of this structure have been found to be as follows:

$$u_{Ag} = \frac{1}{6} \pm 0.001; \quad u_K = 0.260;$$

$$z_N = 0.167 \pm 0.005; \quad z_C = 0.109 \pm 0.005;$$

$$x_N = 0.365; \quad x_C = 0.295;$$

$$y_N = \frac{1}{3}; \quad y_C = \frac{1}{3}.$$

Higher values of x_N and x_C , and lower values of y_N and y_C than those just given are scarcely to be expected, as will be clear from the discussion of interatomic distances which will follow. It is difficult also to estimate

the magnitude of possible variations in the opposite directions for these parameters, but in any event a better agreement between calculated and observed intensities for the Laue reflections which have been used may hardly be anticipated.

Definite information regarding the temperature factors for the individual atoms in this compound is not available. That it is a very large correction may be seen by comparing the calculated values of \sqrt{I} shown in Figure 5 with the $(00 \cdot n)$ reflections shown in Figures 1—4. It is probable also that the temperature factor will depend in a marked fashion on the angle which the X-ray beam makes with the crystal axes when in the reflecting position. Hence it may not be feasible or particularly significant to assume an overall temperature factor for the purpose of correlating quantitatively the observed intensity relations between $(00 \cdot n)$ and layer line reflections. If a constant overall temperature factor were assumed for this purpose, however, it would need to be of the order of magnitude of that found for sylvine (KCl) (8). That is, a factor of at least $e^{-0.88 \alpha^2}$ would need to be included in all calculated intensities. This is sufficient to make the new calculated intensity for $(0 \cdot 0 \cdot 28)$ only about $\frac{1}{9}$ of the former value, and even this reduction may not be entirely adequate.

Discussion of the Structure.

The structure as determined is shown graphically in Figure 7. The simplest "ideal" structure of this type is one with $u_{Ag} = \frac{1}{6}$, $u_K = \frac{1}{4}$, $x_N = y_N = \frac{1}{3}$, and $z_N = \frac{1}{6}$. Such an assignment of parameter values leads to interatomic distances as follows: $Ag-N$, 3.20 Å; $K-N$, 2.86 Å; $Ag-Ag$, 3.67 Å; $N-N$ (same layer), 4.24 Å; $N-N$ (adjacent layers), 3.84 Å. The $Ag-N$ separation may be expected from analogy (9) with $K_2Cd(CN)_4$, in which $Cd-N = 3.28$ Å, to lie between 3.15 and 3.35 Å. The $K-N$ distance observed (9) in KN_3 , in which potassium has a coordination number of eight, is 2.96 ± 0.06 Å. In the foregoing "ideal" arrangement, each potassium is surrounded by six nitrogens at the vertices of an octahedron, and the separation of 2.86 Å is of the right order of magnitude. However, it is quite certain that the nitrogen atoms will not be even approximately spherically symmetrical, so that the "ideal" structure will be deformed through displacement of potassium, nitrogen, and carbon atoms in a manner difficult to predict. There will then be three different $K-N$ separations which will depend upon the angle between the line from potassium to nitrogen and the figure axis of the cyanide group.

For the structure as actually determined, that is, for $u_K = 0.260$, $x_N = 0.365$, $y_N = \frac{1}{3}$, $z_N = \frac{1}{6}$, $u_{Ag} = \frac{1}{6}$, there are obtained: $Ag-N$, 3.29 Å; $(K-N)_1$, (K in a no parameter position), 2.97 Å; $(K-N)_2$, 3.05 Å; $(K-N)_3$, 2.56 Å. The angles between the lines joining potassium and nitrogen, and the extension of the figure axis of the cyanide group are calculated to be 76.7° , 73.5° , and 32.6° , respectively.

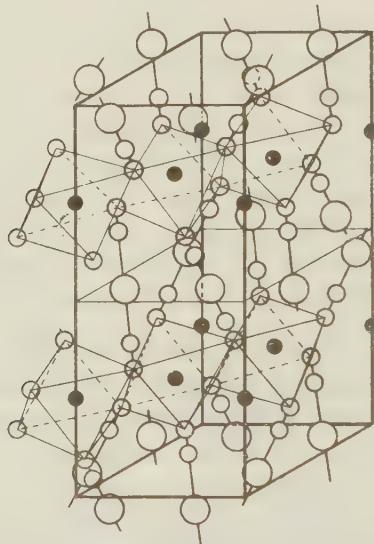


Fig. 7. The structure of potassium silver cyanide. Large open circles represent silver atoms, small open circles carbon and nitrogen atoms, and small closed circles potassium ions. The $[Ag(CN)_2]$ ' ion is indicated as a structural unit by the lines joining carbon with silver and with nitrogen atoms. Heavy lines mark the hexagonal unit of structure, and light lines the coordinated octahedron formed by six nitrogen atoms about each potassium ion.

The results show that the relations of potassium with nitrogen are closely similar in two of the three cases, but are quite different for the third. The value of 2.56 Å found for one $K-N$ separation is certainly lower than would have been anticipated. This value would be increased either by taking the potassium parameter to be somewhat less than 0.260, or by varying x_N , y_N , x_C , and y_C in a number of ways. If the true atomic scattering powers differ somewhat from the f -values which were employed, u_K might be somewhat less than the value 0.260 given above. It is, indeed, not improbable that the concentration of six electrons in the bond eigen functions used in forming the triple bond would result in

increased scattering powers for carbon and nitrogen (perhaps dependent upon the orientation of the CN axis). If the f -values for carbon and nitrogen were increased by as much as 25%, the value of u_K could be reduced to 0.255 upon the introduction of a reasonable temperature factor, and the relation of (0·0·18) to (0·0·20) would be satisfactory still. It may be mentioned that with $u_K = 0.260$ the very weak but clear and definite reflection (3·0·12), used in fixing the silver parameter, gives a calculated value for the intensity hardly large enough to be in quantitative agreement with the (00· n) reflections of high order, unless a perhaps improbably large temperature correction be introduced. Such an increase in the f -values of nitrogen and carbon, together with the consequent permissible decrease of u_K to 0.255, would give apparently better agreement in this case.

This change in u_K , however, increases the $K-N$ separation of 2.56 Å by only 0.05 Å. Furthermore, we have been unable to find any variations in x_N , y_N , x_C , and y_C which would increase this distance by as much as 0.1 Å without seriously impairing the striking agreement between calculated and observed intensity ratios for the Laue reflections of Table III. An interatomic distance between potassium and nitrogen of about 2.6 Å seems to be a real feature of this structure. Professor Pauling suggests that the formation of an electron pair bond between each potassium and one nitrogen atom would account for the otherwise abnormally small $K-N$ separation of 2.6 Å. The unshared pair in the outer shell of the nitrogen atom of the cyanide group would provide the necessary electrons for such bond formation.

The assignment of parameter values which has given generally good agreement between calculated and observed intensities leads to an exactly linear configuration for the complex ion, $[Ag(CN)_2]'$. Furthermore, the deviation from linearity will not be of importance for reasonably large variations in the x , y , and z parameters of carbon and nitrogen. Although alternative structures for which the complex ion would be appreciably kinked have not been considered in detail, the evidence which has been presented in support of the proposed structure is quite convincing, and it seems that the essential linearity of the $[Ag(CN)_2]'$ ion may be accepted with some confidence.

I wish to express my appreciation of the encouragement and valuable advice which I have received from Professor Linus Pauling during the course of this work. I have had the benefit also of helpful suggestions from Dr. J. H. Sturdivant.

Summary.

Trigonal crystals of potassium silver cyanide, $KAg(CN)_2$, were subjected to an X-ray study using Laue and oscillation photographs. The underlying lattice was found to be hexagonal with a unit cell of dimensions $a = 7.384 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $c = 17.55 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Complete absence of reflections of the type $\{m \cdot m \cdot 2\bar{m} \cdot l\}$ with l odd render one of the two space-groups D_{3d}^2 and C_{3v}^4 , highly probable. The face development and the apparent absence of a pyroelectric effect make D_{3d}^2 (with a center of symmetry) somewhat more probable than C_{3v}^4 , and it was found possible to base a satisfactory structure upon the former space-group.

Silver was placed in 6 h , potassium in 2 b and 4 f , and carbon and nitrogen in the general position according to Wyckoff's tabulation (Reference 4). The approximate positions of first silver and then of silver and potassium (each with one parameter) were fixed by qualitative comparison with a number of observed regularities among numerous layer line reflections appearing upon oscillation photographs from the basal plane. With an assumption regarding the $C-N$ separation in CN' and the approximate orientation of a cyanide group with respect to c , the parameters along c (potassium, carbon, and nitrogen) were fixed by considering $(00 \cdot n)$ intensity inequalities. The x and y parameters of carbon and nitrogen were assigned values with the aid of observed intensity inequalities between reflections $\{hk \cdot l\}$ and $\{h\bar{k} \cdot l\}$ appearing in the first order and at the same values of $n\lambda$ upon symmetric $(00 \cdot 1)$ Laue photographs. To fix accurately the value of the silver parameter at $\frac{1}{6}$, and to remove an ambiguity in the value of the potassium parameter, recourse was had to specialized arguments. The derived structure accounts at least qualitatively for observed intensity relations among all pertinent reflections appearing upon a number of photographs.

The structural units of $KAg(CN)_2$ are K^+ ions, and linear or nearly linear $[Ag(CN)_2]^-$ ions oriented at an angle of about 27° with c (see Figure 7). The cyanide groups are in approximately closest-packed layers parallel to $(00 \cdot 1)$, and each potassium ion is surrounded by six nitrogen atoms at the vertices of a distorted octahedron. The complete assignment of parameter values with an estimated accuracy in feasible cases is:

$$u_{Ag} = \frac{1}{6} \pm 0.001; u_K = 0.260; z_N = 0.167 \pm 0.005;$$

$$z_N = 0.409 \pm 0.005; x_N = 0.365; x_C = 0.295; y_N = y_C = \frac{1}{3}.$$

The possibility of u_K being somewhat less than 0.260 is discussed in some detail, 0.255 being selected as a not improbable value. Interatomic distances are found as follows:

$$Ag-N, 3.29 \text{ \AA}; (K-N)_1, 2.97 \text{ \AA}; (K-N)_2, 3.05 \text{ \AA}; (K-N)_3, 2.56 \text{ \AA}.$$

It is suggested that the formation of an electron pair bond between each potassium and one nitrogen atom would account for the otherwise abnormally small $K-N$ separation of 2.56 Å.

References.

1. Groth, *Chemische Krystallographie*. Engelmann, Leipzig 1908. 1, 318.
2. Astbury and Yardley, Tabulated Data for the Examination of the 230 Space-Groups by Homogeneous X-Rays. *Phil. Trans.* 224, 221—257.
3. A. J. P. Martin, *Min. Mag.* 22, 519—23. 1931.
4. R. W. G. Wyckoff, *The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Groups*. Carnegie Institution of Washington, 1930, 2nd Edition.
5. J. D. Bernal, *Pr. Roy. Soc.* 118, 117. 1926.
6. Badger and Binder, *Physic. Rev.* 87, 800. 1931.
7. Pauling and Sherman, *Z. Krist.* 81, 1. 1932.
8. James and Brindley, *Pr. Roy. Soc.* 121, 155. 1928.
9. Ewald and Hermann, *Strukturbericht* 1913—1928, *Z. Krist. Ergbd.* 1931.

Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.
Contribution No. 333.

Received August 25th, 1932.

Kristallstruktur und Morphologie des Galliums.

Von

F. Laves in Göttingen.

(Mit 15 Textfiguren.)

Es wurde die Kristallstruktur des Galliums neu bestimmt. Die von anderer Seite gefundene Struktur konnte nicht bestätigt werden. *Ga* kristallisiert rhombisch pseudotetragonal. Die Lage der 8 Atome in der Zelle konnte eindeutig bestimmt werden. Als wahrscheinlichste Raumgruppe ergab sich V_h^{18} mit der Atomsymmetrie C_s . Eine Zeichnung der Struktur zeigt Fig. 1a.

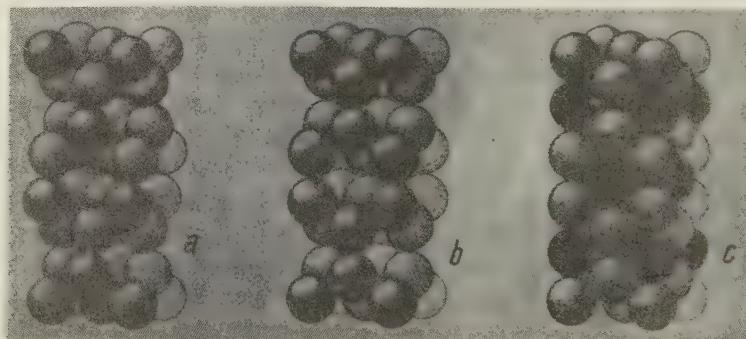


Fig. 1a. Galliumstruktur (pseudotetragonal).

Fig. 1b. Ideale Galliumstruktur (tetragonal).

Fig. 1c. $MoSi_2$ -Struktur.

Durch eine interessante Untersuchung von Hume-Rothery (1) über die Beziehungen der Koordinationszahlen der metallischen Elemente zu ihrer Stellung im periodischen System wurde die Kristallstruktur des Galliums von besonderem kristallgeometrischen Interesse. Nach einer von Hume-Rothery gefundenen Regel mußte nämlich das Gallium die Koordinationszahl 5 haben. Diese Forderung schien von der damals vorliegenden Strukturbestimmung des Galliums nach F. M. Jaeger usw. (2) erfüllt zu sein. Da aber die Errechnung der Koordinationszahl 5 mit einer gewissen Willkür behaftet zu sein schien (man könnte aus der

Jaegerschen Struktur auch die Koordinationszahl 6 errechnen, vgl. darüber F. Laves [41, S. 280]), erschien es lohnend, zu untersuchen, durch ein reicheres experimentelles Material die Jaegerschen Resultate zu präzisieren und evtl. eine Entscheidung zwischen der Annahme einer Koordinationszahl 5 oder 6 herbeizuführen. Für die Anregung, die Struktur des Galliums einer erneuten Untersuchung zu unterziehen und auch für das große Interesse und für viele Ratschläge möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt bestens danken.

Die im Anfang der Untersuchung hergestellten Pulveraufnahmen führten im wesentlichen auf die gleiche Zelle, wie sie bereits bestimmt war, jedoch ergab die Berechnung der Intensitäten keine überaus gute Übereinstimmung mit den auf den Filmen geschätzten. Um eine möglichst große Flächenstatistik zu erhalten, wurden Drehaufnahmen und Schwenkaufnahmen nach verschiedenen Richtungen hergestellt. Von besonderem Interesse wurden die Schwenkaufnahmen (Schwenkwinkel etwa 13°) um [110]. Aus diesen konnte eindeutig durch Symmetrievergleichungen geschlossen werden, daß die Symmetrie des Galliums nicht D_{4h} , wie von Jaeger angegeben wurde, sein konnte. Kristallisiert nämlich das Gallium in einer der Raumgruppen D_{4h} , D_4 , C_{4v} , V_d , so müßte sich [110] wie eine zweizählige Achse verhalten und die Schwenkaufnahmen müßten spiegelbildlich in bezug auf die Äquatorschichtlinie sein. Dieser Forderung widersprachen sämtliche (im ganzen 18, vgl. S. 268) um [110] hergestellten Schwenkaufnahmen. Die Auswertung dieser Aufnahmen ergab, daß für die Symmetrie des Galliums keine der noch übrigbleibenden tetragonalen Klassen C_4 , C_{4h} , S_4 in Frage kommen konnte, sondern daß die Symmetrie höchstens rhombisch sein konnte, jedoch pseudotetragonal. Nach dieser Feststellung wurden Dreh- und Schwenkaufnahmen um »[100]« und »[010]« des gleichen Kristalles hergestellt, um zu untersuchen, ob dem Gallium wenigstens eine rhombische Symmetrie zukommt. Sowohl die Schwenkaufnahmen (wiederum 13° Schwenkbereich) um [100] wie die um [010] zeigten Spiegelbildsymmetrie in bezug auf die Äquatorschichtlinie. Dadurch war bewiesen, daß [100] und auch [010] zweizählige Achsen sein müssen, folglich war rhombische Symmetrie sichergestellt. Die Drehaufnahmen um [100] und [010] zeigten gleiche Schichtlinienabstände, aber verschiedene Intensitätsverteilungen. Da die Auswertung der Schwenkaufnahmen um [110] und [010] eine Auswahlregel ergab, welche auf eine einfach flächenzentrierte rhombische Translationsgruppe schließen ließ (Zentrierung von (100)), wurden von ein und demselben Kristall auch noch Drehaufnahmen um [101] und [011] angefertigt. Die Schichtlinienabstände ergeben tatsächlich für [011] eine

Translationsperiode, die halb so groß ist wie diejenige von [101]. Aus den Dreh-, Schwenk- und Pulveraufnahmen konnte nunmehr für das Gallium eine rhombisch einseitig flächenzentrierte Translationsgruppe ermittelt werden, welche bei pseudotetragonaler Aufstellung (= Aufstellung von F. M. Jaeger) folgende Parameter hat:

$$a = 4,506; \quad b = 4,506; \quad c = 7,642,$$

mit einer Zentrierung der Fläche (100).

Durch die beobachteten Auswahlregeln ergeben sich als wahrscheinlichste Raumgruppen V_h^{18} und C_{2v}^{17} , denn nur diese beiden Raumgruppen fordern die beobachteten Auslösungen. Berücksichtigt man noch die durch die Morphologie wahrscheinlich gemachte rhombisch holoedrische Symmetrie, so wird man für das Gallium die Raumgruppe V_h^{18} als wahrscheinlichste annehmen dürfen. (Die Punktanordnung läßt sich jedoch eindeutig festlegen.) Aus der Dichte des Galliums errechnet sich, daß sich 8 Atome in der Elementarzelle befinden, die Intensitätsberechnung zeigt, daß diese 8 Atome eine 8zählige Punktlage der Symmetriebedingung C_s in V_h^{18} besetzen. Die beiden Parameter lassen sich mit Hilfe der geschätzten und berechneten Intensitäten von 76 verschiedenen Formen auf recht enge Grenzen beschränken. Die genauere Beschreibung der Struktur folgt weiter unten. Als weitere wichtige Frage ist zu untersuchen, ob diese gefundene Struktur der Symmetrie V_h^{18} die einzige mögliche ist, oder ob noch andere Anordnungen denkbar sind, welche durch Spezialisierung von Gitterkomplexen bzw. durch Komposition mehrerer Gitterkomplexe zu gleichen Auswahlregeln wie die beobachteten und ähnlichen Intensitätsverhältnissen führen (s. E. Brandenberger (3)). Es läßt sich jedoch allgemein zeigen (s. S. 285), daß die Schwerpunktstlagen der acht in der Elementarzelle liegenden Atome eindeutig bestimmt werden können, und zwar befinden sich die Atome in folgenden Lagen:

$$\begin{aligned} a &= b = 4,506; \quad c = 7,642 \\ [[m \ 0 \ p]] \quad &[[m + \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}, \ \bar{p}]] \quad [[m, \ \frac{1}{2}, \ p + \frac{1}{2}]] \quad [[m + \frac{1}{2}, \ 0, \ \bar{p} + \frac{1}{2}]] \\ [[\bar{m} \ 0 \ \bar{p}]] \quad &[[\bar{m} + \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}, \ p]] \quad [[\bar{m}, \ \frac{1}{2}, \ \bar{p} + \frac{1}{2}]] \quad [[\bar{m} + \frac{1}{2}, \ 0, \ p + \frac{1}{2}]] \\ m &= 0,080; \quad p = 0,153. \end{aligned}$$

Ob nun die Gesamtsymmetrie dieser Anordnung V_h^{18} , C_{2v}^{17} oder irgend eine andere rhombische Raumgruppe ist, in welcher durch Spezialisierung der Gitterkomplexe oder Kombination mehrerer Gitterkomplexe eine gleiche Punktanordnung erzeugt werden könnte, läßt sich röntgenographisch nicht entscheiden. Am wahrscheinlichsten dürfte aber die Gesamtsymmetrie V_h^{18} und die Atomsymmetrie C_s sein.

Nachdem nunmehr die rhombische Symmetrie des Galliums sichergestellt war, wurde besonderer Wert auf Züchtung guter Kristalle gelegt, um zu sehen, ob vielleicht schon morphologisch die rhombische Symmetrie zu erkennen sei. Dabei zeigte sich, daß die bereits von Jaeger beobachtete Flächenform s , {211}, keine ditetragonale Bipyramide sein kann, da es niemals vorkommt, daß an zwei benachbarten Ecken der pseudotetragonalen Kristalle die s -Flächen auftreten. Mit anderen Worten, je nach Achsenwahl treten entweder die Flächen

(211) (2 $\bar{1}$ 1) (21 $\bar{1}$) (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$) (211) (2 $\bar{1}$ 1) (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$) (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$) oder die Flächen
 (121) (1 $\bar{2}$ 1) (12 $\bar{1}$) (1 $\bar{2}$ $\bar{1}$) (1 $\bar{2}$ 1) (1 $\bar{2}$ $\bar{1}$) (1 $\bar{2}$ $\bar{1}$) auf.

Die Form s kann also nur eine rhombische Bipyramide sein. Diese Beobachtung wurde bereits von Jaeger gemacht, denn er schreibt, die s -Flächen seien »meistens nur mit einem Teil der Flächen vorhanden«. Über weitere beobachtete Flächen sowie über Beziehungen zwischen Morphologie und Struktur des Galliums wird weiter unten in einem speziellen Abschnitt berichtet werden. Die Belege für das eben Mitgeteilte sollen entsprechend folgender Inhaltsübersicht besprochen werden.

Inhaltsübersicht.

I. Herkunft und Reinheitsgrad des Materials	259
II. Morphologie	260
III. Bestimmung der Achsenlängen und der Translationsgruppe aus den Dreh-aufnahmen um [100] [040] [004] [140] [044] [101]	262
IV. Genaue Bestimmung der Gitterkonstanten aus Pulveraufnahmen mit $NaCl$ als Eichsubstanz	263
V. Flächenstatistik und Bestimmung der wahrscheinlichsten Raumgruppe 267	
VI. Bestimmung der Punktanordnung unter Berücksichtigung der geschätzten Intensitäten	272
VII. Eindeutigkeitsbeweis	285
VIII. Beschreibung der gefundenen Struktur	292
IX. Beziehungen zwischen Struktur und Morphologie	295

I. Herkunft und Reinheitsgrad des Materials.

Das in der vorliegenden Untersuchung verwandte Gallium wurde von den »Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, Zweigstelle der Kaliwerke Aschersleben« bezogen. Es wurden zwei verschiedene Materialsorten benutzt, zuerst ein relativ Zn-haltiges, später ein Präparat, welches nur sehr wenig Zn enthielt. Verunreinigungen an sonstigen Stoffen sind ebenfalls sehr gering. Herr Dr. Cl. Peters hatte die große Freundlichkeit, das Material spektroskopisch auf Verunreinigungen zu prüfen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte. Er kam zu folgenden Resultaten:

Ga I: $Pb = 0,01\%$; $Zn = 4,0 - 0,4\%$; Spuren von *Cu*, *Al*, *Ag*.

Ga II: $Pb = 0,1 - 0,04\%$; $Zn = 0,4 - 0,04\%$; Spuren *Al*, *Cu*.

Ga I diente zur Herstellung folgender Präparate:

1. Pulverpräparat der Tab. IV.
2. Kristall 3. (Schwenk-, Dreh- und Weissenberg - Aufnahmen um [110].)
3. Kristall 4. (Drehaufnahmen und Schwenkaufnahmen um [100], [040], [011], [101].)

Ga II diente zur Herstellung folgender Präparate:

1. *Li*-Glasstabpräparat der Tab. III (Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten).
2. Kristall 2. (Drehaufnahme [001].)
3. Die goniometrisch vermessenen Kristalle.
4. Die Kristalle, welche zur Festlegung der rhombischen Bipyramide gegenüber dem pseudotetragonalen Achsenkreuz dienten.
5. Verschiedene in dieser Arbeit nicht weiter angeführte Pulverpräparate und Kristalle für verschiedene Schwenkaufnahmen, die zur Kontrolle ausgeführt wurden.

Es zeigt sich, wie aus den Resultaten der Arbeit hervorgeht, daß der relativ hohe Gehalt an *Zn* im ersten Präparat bei den hier angewandten Methoden keinen meßbaren Einfluß auf die Gitterkonstanten und Symmetrie des Galliums hat.

II. Morphologie.

a) Goniometrische Messungen.

Die Galliumkristalle wurden auf ähnliche Weise erhalten, wie sie von Jaeger hergestellt wurden. Es wurde eine *Ga*-Schmelze (Schmelzpunkt nach Jaeger $30,2^\circ C$) abgekühlt auf etwa $20^\circ C$, sodann mit einem Glasstab in der Schmelze herumgerührt. Die sich bildenden Kristalle ließen sich mit dem Glasstab aus der Schmelze herausfischen. Man erhält auf diese Weise im Wesentlichen zwei Extremtypen, pyramidale Kristalle, beherrscht von der Form {111} und tafelige Kristalle nach {001}. Siehe Fig. 2a und d. Auch alle Übergänge zwischen beiden Typen wurden beobachtet. An den meisten Kristallen traten sodann noch Flächen wechselnder Größe einer rhombischen Bipyramide auf.

Die pseudotetragonale Aufstellung wird im folgenden stets derart gewählt, daß diese rhombische Bipyramide die Indizes {211} erhält. Es kommt dann niemals vor, daß an dem gleichen Kristall auch Flächen {121} auftreten. Im allgemeinen haben also Kristalle dieser Herstellungsart einen Habitus, wie ihn etwa Fig. 2b darstellt. An einigen Kristallen

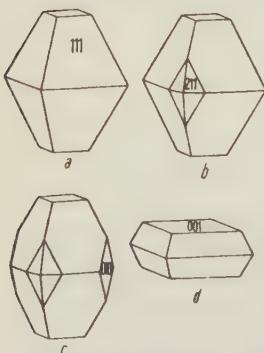


Fig. 2. Habitusbilder des Galliums.

Tabelle I.
Winkelwerte der Flächen des Galliums.

	Extremwerte des gemessenen Winkels	Mittelwert oder (*) Hauptwert	Theoretischer Win- kel, berechnet aus dem röntgenogr. Achsenverhältnis
(111)/(111)	81°46' bis 81°40'	*81°33'	81°30'
	80°34' » 82° 4'	*81°37'	
	81°45' » 82°17'	*81° 4' 82° 4'	
(111)/(111)	76°42' » 81° 8'	78°40'	81°30'
	80°42' » 82°18'	*81°45'	
	80°59' » 81°55'	*81°32'	
	81°45' » 83°55'	*81°45'	
(111)/(111)	98°30' » 99°50'	*98°52'	98°30'
	98° 7' » 99°16'	*98°33'	
(111)/(211)	19°47' » 22°30'	22° 8'	19°08'
	18°31' » 19°34'	*19° 4'	
(211)/(211)	28°48' » 29°47'	29°17'	29°32'
(001)/(040)	Schwankung ca. 1°	89°25'	90°00'
	Schwankung ca. 1°	91°41'	
	89° 9' bis 93° 3'	*89°36'	
(111)/(040)	43°16' » 50°34'	46°45'	49°15'
	48°32' » 54°42'	51°37'	
	50° 5' » 51°20'	50°43'	
	49°29' » 49°44'	49°36'	

(3 von 14) trat außerdem noch ein Pinakoid {010} auf, wie es Fig. 2c zeigt. Die von Jaeger beobachteten Formen {115}, {101}, {313} konnten nicht vermessen werden, da sie an den auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Kristallen höchstens als gerundete Kanten mit Schimmerreflexen zu erkennen waren. Tab. I gibt eine Zusammenstellung der gemessenen Winkelwerte. Zu den Messungen wurden fünf verschiedene Kristalle benutzt von etwa 1—2 mm Größe. Drei von diesen Kristallen wurden auch noch röntgenographisch untersucht, um die Orientierung der {211}-Flächen und {010}-Flächen gegenüber der Atomanordnung festzulegen (vgl. unten Abschnitt IX, S. 295). Die Flächen sind des öfteren etwas ungleichmäßig ausgebildet, so daß relativ große Differenzen zwischen Maximalwert und Minimalwert auftreten. In der ersten Kolonne der Tabelle findet sich die Bezeichnung des gemessenen Winkels. In der zweiten Kolonne wurde für jeden gemessenen Flächenwinkel der Maximal- und Minimalwert angegeben, da die Flächen meistens mehrere dicht

nebeneinander liegende Reflexe lieferten. Die meisten Flächen gaben einen Hauptreflex, besonders lichtstark und scharf, sowie eine große Anzahl mehr oder weniger verschwommener und schwacher Reflexe. In diesen Fällen wurden in der dritten Kolonne mit einem Sternchen diejenigen Werte kenntlich gemacht, welche den Hauptreflexen entsprechen. Sind keine Hauptreflexe vorhanden, so ist in der dritten Kolonne der Mittelwert angegeben. Die vierte Kolonne zeigt die aus dem röntgenographisch ermittelten (s. S. 267) Achsenverhältnis

$$a : b : c = 1,000 : 1 : 1,697$$

errechneten theoretischen Winkelwerte.

III. Bestimmung der Achsenlängen und der Translationsgruppe aus den Drehaufnahmen um [100], [010], [001], [110], [101], [011].

Alle diese in Abschnitt III mitgeteilten Drehaufnahmen wurden mit einer Ionenröhre mit Cu-Antikathode hergestellt. Die Röhre wurde mit 40 mA bei 30 kV betrieben. Die Expositionszeiten werden bei den einzelnen Aufnahmen angegeben werden. Der mit NaCl geeichte Durchmesser der Kamera ergab sich zu 68,25 mm.

$S_{l\bar{l}}$ = Abstand der l -ten Schichtlinie zur \bar{l} -ten (in Millimetern),
 T = Translationsperiode.

Drehung um [100].

Kristall 1, Expositionsdauer 2 Stunden.

$$\begin{array}{ll} S_{1\bar{1}} = 25,1 \text{ mm} & T_1 = 4,46 \text{ \AA} \\ S_{2\bar{2}} = 63,8 \text{ mm} & T_2 = 4,51 \text{ \AA} \end{array} \quad \text{Mittelwert: } T_{[010]} = 4,49$$

Drehung um [010].

Kristall 1, Expositionsdauer 4 Stunden.

$$\begin{array}{ll} S_{1\bar{1}} = 24,8 \text{ mm} & T_1 = 4,51 \text{ \AA} \\ S_{2\bar{2}} = 63,9 \text{ mm} & T_2 = 4,50 \text{ \AA} \end{array} \quad \text{Mittelwert: } T_{[010]} = 4,51$$

Drehung um [001].

Kristall 2, Expositionsdauer 45 Minuten.

$$\begin{array}{ll} S_{1\bar{1}} = 14,3 \text{ mm} & T_1 = 7,50 \text{ \AA} \\ S_{2\bar{2}} = 29,7 \text{ mm} & T_2 = 7,71 \text{ \AA} \\ S_{3\bar{3}} = 52,3 \text{ mm} & T_3 = 7,59 \text{ \AA} \end{array} \quad \text{Mittelwert: } T_{[001]} = 7,60$$

Drehung um [110].

Kristall 3, Expositionsdauer 1 Stunde.

$$\begin{array}{ll} S_{1\bar{1}} = 17,1 \text{ mm} & T_1 = 6,33 \text{ \AA} \\ S_{2\bar{2}} = 37,8 \text{ mm} & T_2 = 6,35 \text{ \AA} \\ S_{3\bar{3}} = 71,0 \text{ mm} & T_3 = 6,41 \text{ \AA} \end{array} \quad \text{Mittelwert: } T_{[110]} = 6,36$$

Drehung um [011].

Kristall 1, Expositionsduer 7 Stunden.

$$\begin{array}{lll} S_{\bar{1}\bar{1}} = 25,2 \text{ mm} & T_1 = 4,44 \text{ \AA} & \\ S_{\bar{2}\bar{2}} = 65,8 \text{ mm} & T_2 = 4,44 \text{ \AA} & \text{Mittelwert: } T_{[011]} = 4,44 \end{array}$$

Drehung um [101].

Kristall 1, Expositionsduer 2 Stunden.

$$\begin{array}{lll} S_{\bar{1}\bar{1}} = 12,2 \text{ mm} & T_1 = 8,75 \text{ \AA} & \\ S_{\bar{2}\bar{2}} = 25,4 \text{ mm} & T_2 = 8,83 \text{ \AA} & \\ S_{\bar{3}\bar{3}} = 41,5 \text{ mm} & T_3 = 8,88 \text{ \AA} & \text{Mittelwert: } T_{[101]} = 8,83 \\ S_{\bar{4}\bar{4}} = 66,2 \text{ mm} & T_4 = 8,84 \text{ \AA} & \end{array}$$

Tab. II zeigt eine Zusammenstellung der gefundenen Translationsperioden (Mittelwerte).

Tabelle II.

Richtung	Translationsperiode gemessen	Translationsperiode berechnet aus den Präzisionsgitterkonstan- ten (s. S. 267)
$T_{[100]}$	4,49	4,51
$T_{[010]}$	4,51	4,51
$T_{[001]}$	7,60	7,64
$T_{[110]}$	6,36	6,37
$T_{[011]}$	4,44	4,44
$T_{[101]}$	8,83	8,87

Der Umstand, daß $T_{[011]} = \frac{1}{2} \sqrt{T_{[010]}^2 + T_{[001]}^2}$ zeigt, daß die Fläche (100) zentriert ist. Wegen der Wichtigkeit dieser Tatsache wurde diese Aufnahme besonders lange (7 Stunden) exponiert.

IV. Genaue Bestimmung der Gitterkonstanten aus Pulveraufnahmen mit *NaCl* als Eichsubstanz.

Das Pulvern des Galliums ist wegen seines geringen Schmelzpunktes und seiner Neigung zu gleiten etwas schwierig. Es wurde auf verschiedene Weisen versucht: bei gewöhnlicher Temperatur, unter flüssiger Luft, eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur und dann 5 Minuten unter flüssiger Luft. Es wurden aber immer relativ stark punktierte Aufnahmen erhalten. Auf Vorschlag von Prof. Dr. V. M. Goldschmidt wurde sodann versucht, durch Zusatz von *Li*-Glas bessere Pulverung zu erzielen, was sehr gut gelang. Die schärfsten Linien erhält man jedoch, wenn man mit einem auf einer Schmirgelscheibe rauh gemachten *Li*-Glasstäbchen einen Gallium-Kristall anfeilt. Es bleibt dann genügend feinkörniges *Ga*-Material an der rauen Oberfläche hängen, um ein aus-

gezeichnet meßbares Pulverdiagramm zu liefern. Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt bin ich für diesen Ratschlag sehr dankbar. Das Präparat mit Steinsalz als Eichsubstanz, das den in Tab. III vermessenen Film lieferte, wurde folgendermaßen hergestellt: Ein angerauhter *Li*-Glasstab

Tabelle III.

Nr.	Nr. von Tab. IV	Int.	$2 D \cdot s$	$\sin^2\varphi$	$NaCl$ $\sin^2\varphi$ theor.	Ga Indizes	$Ga \sin^2\varphi$ korr.	$\frac{\lambda^2}{4 a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4 c^2} l^2$
1	2	m—	30,70			(111) (102)		
2		s+	32,15	0,07667	0,07483			
3	4	m	40,25	0,11838		(200) (020)	0,11655	0,02914 · 4
4	5	m	45,80	0,15142		(113)	0,14960	0,02916 · 2 + 0,04014 · 9
5	6	m	47,00			(211) (202) (022)		
6	8	s+	51,45	0,18840		(122)	0,18659	0,02920 · 5 + 0,04015 · 4
7		ss	56,80	0,22622	0,22444			
8	10	s+	58,00	0,23504		(220)	0,23328	0,02916 · 8
9	11	s	64,05			(222) (204) (024)		
10	12	m	66,90			(311) (131) (302)		
11		ss	75,60	0,37566	0,37415			
12	15	s—m	76,60	0,38413		(313) (133)	0,38263	0,02915 · 10 + 0,04013 · 9
13	16	s—m	77,40	0,39093		(231)	0,38948	0,02918 · 13 + 0,04014 · 1
14	17	s—m	78,55	0,40075		(215)	0,39935	0,02916 · 5 + 0,04014 · 25
15	18	m—	81,05			(322) (304)		
16		ss	84,25	0,44990	0,44898			
17	19	s—m	86,30	0,46773		(400) (040)	0,46703	0,02919 · 16

$2 D$ = Abstand der Außenkanten der beiden entsprechenden Linien (in mm).

s = Stäbchendicke.

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel.

Bemerkung zur Tab. III. Die Intensitätsverhältnisse sind hier anders als in Tab. IV. Dieser Umstand erklärt sich daraus, daß durch die Herstellungsmethode eine Bevorzugung von $(h k 0)$ -Formen und den diesen naheliegenden Formen gegenüber den $(0 0 l)$ -Flächen eingetreten ist. — In der zweiten Spalte ist zum Vergleich die Numerierung der Tab. IV angeführt.

von 1,2 mm Durchmesser wurde mit gut gepulvertem *NaCl* eingerieben. Mit dem so präparierten Stab wurde ein *Ga*-Kristall angefeilt derart, daß das Stäbchen gleichmäßig grau erschien, dann wurde das Stäbchen unter Drehen mit *NaCl*-Pulver gleichmäßig bestäubt. Das Präparat wurde in einer Kamera mit dem Durchmesser 57,3 mm mit einer *Cu*-Elektronenröhre (Müller) mit *Ni*-Folie 8 Stunden belichtet. Aus Tab. III

ergibt sich durch Mittelbildung der in der letzten Spalte enthaltenen Werte die quadratische Form:

$$\sin^2 \varphi = 0,02917 (h^2 + k^2) + 0,01014 l^2.$$

Unter Berücksichtigung der Wellenlänge für $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$, berechnen sich folgende Gitterkonstanten

$$a = b = 4,506 \text{ \AA} \pm 0,005$$

$$c = 7,642 \text{ \AA} \pm 0,007.$$

Die Linien 1, 5, 9, 10, 15 der Tab. III durften für die genaue Berechnung nicht mitbenutzt werden, da sie Koinzidenzen mehrerer Formen darstellen, wie aus dem in Tab. IV dargestellten Film zu entnehmen ist.

Tab. IV gibt das Resultat der Vermessung eines Films, der an einem Pulverpräparat ohne Steinsalz erhalten wurde. Das Gallium war mit einer ungefähr gleichen Volumenmenge Li-Glas zusammengepulvert, in ein Gelatineröhrchen von 0,8 mm innerem Durchmesser gefüllt und 4 Stunden an einer Cu-Elektronenröhre mit Ni-Folie exponiert, so daß keine β -Linien mit auf den Film kamen. Der geringe Zn-Gehalt (s. S. 260) des Ga kann rechnerisch nicht bemerkt werden. Trotz des zugesetzten Li-Glasses sind die Linien etwas ungleichmäßig und punktiert, was die genaue Vermessung etwas erschwert. Trotzdem lassen sich die Intensitäten relativ gut qualitativ schätzen. Zur Korrektion der $\sin^2 \varphi$ -Werte wurden einerseits die mit Steinsalz korrigierten Linien des in Tab. III mitgeteilten Films benutzt, anderseits die nach der aus Tab. III ermittelten quadratischen Form berechneten. Die Übereinstimmung zwischen den korrigierten und berechneten $\sin^2 \varphi$ -Werten der Tab. IV berechtigt wohl zu der Annahme, daß die Indizierung der Tab. IV richtig ist. Die Tabelle wird deswegen an dieser Stelle so ausführlich mit den gefundenen, korrigierten und berechneten Werten mitgeteilt, weil für die Intensitätsdiskussion eine genaue Indizierung erforderlich ist, insbesondere weil durch die pseudotetragonale Zelle sowie durch die speziellen Werte der quadratischen Form unangenehm viele Koinzidenzen auftreten. Beispielsweise wird die Intensität der Linie 32 durch sechs verschiedene Flächenformen bestimmt. Da man auf dem Film bei einigen der Linien, die durch Koinzidenzen ausgezeichnet sind, Verbreiterungen bemerkt, ist es von Wichtigkeit, ob die Linien innen oder außen stärker sind. Es ist dadurch möglich, bei genauer Vermessung und Indizierung Schlüsse auf die relativen Intensitäten der einzelnen ein und dieselbe Linie erzeugenden Flächen zu ziehen. Es wird darauf bei der Intensitätsdiskussion noch zurückzukommen sein.

Tabelle IV.

Ga-Pulverpräparat mit Li-Glaszusatz.

$2 D \cdot s$ = Abstand der Außenkanten von 2 entsprechenden Linien minus Stäbchen-dicke (0,8 mm).

Δ = Differenz der aus Tab. III entnommenen korrigierten $\sin^2\varphi$ -Werte bzw. (*) der aus der quadratischen Form ($\sin^2\varphi = 0,02917 (h^2 + k^2) + 0,01014 l^2$) berechneten $\sin^2\varphi$ -Werte gegenüber den gemessenen.

Nr.	Int.	2 D · s	$\sin^2\varphi$	Ga-Eichlinien und theor. Werte			$\sin^2\varphi$ korrig.	Indizes	$\sin^2\varphi$ ber.
				Indizes	$\sin^2\varphi$	Δ			
1	m	23,5	0,0415				0,0409	002	0,0406
2	st	30,6	0,0696				0,0692	111 402	0,0685 0,0697
4	st—	39,95	0,1167	200,020	0,1166	0,0001	0,1166	200, 020	0,1167
5	st	45,5	0,1495	113	0,1496	0,0001	0,1496	113	0,1496
6	st	46,55	0,1561				0,1562	211 202, 022	0,1560 0,1572
7	s—m	49,5	0,1753				0,1623	004	0,1622
8	m	51,1	0,1860	122	0,1866	0,0006	0,1863	122	0,1864
9	s	51,9	0,1915				0,1918	104	0,1914
10	s—m	57,7	0,2328	220	0,2333	0,0005	0,2334	220	0,2334
11	m—st	63,6	0,2777				0,2786	222 204, 024	0,2739 0,2789
12	st—	66,55	0,3040				0,3021	311, 131 302	0,3018 0,3031
13	ss	67,1	0,3054				0,3065	124	0,3081
14	s+	74,1	0,3630				0,3646	006	0,3650
15	m	76,35	0,3820	343, 133	0,3826	0,0006	0,3838	313, 133	0,3830
16	s—m	77,0	0,3875	234	0,3895	0,0020	0,3894	231	0,3894
17	m+	78,1	0,3969	215	0,3994	0,0025	0,3989	224 215	0,3956 0,3994
18	m—st	80,75	0,4196				0,4217	322 304	0,4198 0,4248
19	s+	85,95	0,4647	400,040	0,4670	0,0023	0,4672	400, 040	0,4667
20	s—m	87,65	0,4795	206,026	*0,4817	0,0022	0,4822	206, 026	0,4817
21	m	90,15	0,5013				0,5042	411 402, 042	0,5060 0,5073
22	s+	94,45	0,5388				0,5420	331 142 324	0,5352 0,5365 0,5415
23	s—m	96,1	0,5534	117	*0,5552	0,0021	0,5564	117	0,5552
24	ss	99,05	0,5787	420,240	*0,5834	0,0047	0,5823	420, 240	0,5834
25	ss	100,95	0,5950	226	*0,5984	0,0034	0,5989	226	0,5984

Tabelle IV. (Fortsetzung.)

Nr.	Int.	2 D-s	$\sin^2 \varphi$	Ga-Eichlinien und theor. Werte			$\sin^2 \varphi$ korr.	Indizes	$\sin^2 \varphi$ ber.
				Indizes	$\sin^2 \varphi$	Δ			
26	s bis m	104,85	0,6281				0,6323	{ 306 404, 044 235	0,6276 0,6290 0,6327
27	ss	106,0	0,6378	217	*0,6427	0,0049	0,6421	217	0,6427
28	ss	107,95	0,6541	144	*0,6581	0,0040	0,6586	144	0,6581
29	sss	110,4	0,6743	108	*0,6781	0,0038	0,6790	108	0,6781
30	s ?	117,8	0,7332	431	*0,7394	0,0062	0,7386	431	0,7394
31	s-m ?	119,0	0,7424				0,7479	{ 326 424, 244 415	0,7443 0,7456 0,7494
32	m ?	121,85	0,7639				0,7698	{ 208, 028 511, 151 342 502	0,7656 0,7686 0,7698 0,7698
33	s bis m	125,2	0,7882				0,7943	{ 317, 137 128	0,7886 0,7948

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark. ? bedeutet: schlecht zu schätzen. s bis m bedeutet: $s \leq \text{Int} \leq m$, schlecht zu schätzen wegen Verbreiterung.

Nachdem nunmehr die genauen Gitterkonstanten bekannt sind, kann die Anzahl der Atome in der Elementarzelle berechnet werden.

$$\begin{aligned} \text{Dichte nach Landolt-Börnstein} &= 5,9 \\ \text{Atomgewicht des Galliums} &= 69,72. \end{aligned}$$

Daraus berechnet sich

$$\text{Anzahl der Atome/Zelle} = \frac{5,9 \cdot 4,506^2 \cdot 7,642}{69,72 \cdot 1,65} = 7,98 \sim 8.$$

Zusammenfassend ergibt sich als bisheriges Resultat der Untersuchung:

Rhombsch einfach flächenzentriertes Gitter
 $a = b = 4,506 \text{ \AA}; c = 7,642 \text{ \AA},$
acht Atome in der Elementarzelle.

V. Flächenstatistik und Bestimmung der wahrscheinlichsten Raumgruppe.

Wegen der Pseudotetragonalität ist eine Eindeutigkeit der Indizierung von Drehaufnahmen und Pulveraufnahmen unmöglich. Will man also genaue Aussagen machen können über die Intensitäten einzelner,

wohldefinierter Flächen, insbesondere über das für die Raumgruppenbestimmung so wichtige Fehlen von Reflexen, so muß man andere Methoden benutzen. Eindeutige Indizierung kann von Weissenberg-Aufnahmen und von Schwenkaufnahmen erhalten werden. Es wurden beide Methoden benutzt.

Wie schon oben angedeutet, sind die Schwenkaufnahmen besonders für die Erkennung von Symmetrieeigenschaften geeignet. Weiterhin sind diese Schwenkaufnahmen insbesondere bei stark absorbierenden Stoffen, wo die Intensität des Reflexes sehr stark abhängig ist von Form und Stellung des bestrahlten Kristalles, von großem Vorteil für die Schätzung der relativen Intensitäten von (hkl) zu (khl) . Denn zur gleichen Zeit, also bei der gleichen Kristallstellung, wenn (hkl) reflektiert, reflektiert auch (khl) , weswegen man, da die Ga -Kristalle morphologisch im allgemeinen die Symmetrie D_{4h} zeigen, erwarten sollte, daß bei gleichem Reflexionsvermögen von (hkl) und (khl) ungefähr gleiche Intensität der Reflexe resultieren sollte, bei verschiedenem Reflexionsvermögen entsprechend verschiedene. Aus diesem Grunde wurde besonderer Wert auf gut durchexponierte Schwenkaufnahmen gelegt, deren Resultate in folgendem mitgeteilt werden mögen.

Es wurde ein etwas nach [110] gestreckter Kristall (Nr. 3) von etwa 2 mm linearer Ausdehnung verwandt.

Die Aufnahmen wurden nun derart gemacht, daß der Kristall jeweils um etwa 13° relativ zum Primärstrahl hin- und hergeschwenkt wurde, bei der ersten Aufnahme von 0° — 13° , bei der zweiten von 10° — 23° , bei der dritten von 20° — 33° , usw. Auf diese Weise wurden 18 Aufnahmen von 0° — 180° hergestellt. Jede Aufnahme wurde mit einer Cu-Ionenröhre 2 Stunden bei 30 kV und 40 mA belichtet. Es wurde auf diese Weise bei relativ geringer Allgemeinschwärzung eine starke Intensität der Reflexe erzielt, derart, daß die β -Linien der stärksten Reflexe vollkommen durchgeschwärzt waren. Dadurch, daß immer um 13° geschwenkt wurde, der Schwenkbereich der einzelnen Aufnahmen jedoch jeweils nur 10° gegeneinander verschoben war, wurde erzielt, daß die an den Grenzen der Schwenkbereiche liegenden Punkte immer auf zwei bez. des Schwenkbereiches benachbarten Aufnahmen erschienen und dadurch einerseits eine Kontrolle relativ gleichmäßiger Belichtung lieferten, andererseits eine Beschränkung ihrer Lage auf enge Winkelgrenzen ermöglichten, was für die eindeutige Indizierung von Reflexen ähnlicher $\sin^2\varphi$ -Werte des öfteren von großem Vorteil war. Die Auswertung der Aufnahmen geschah derart, daß für jede Fläche jeder geometrisch möglichen Form die genaue Winkelstellung ihrer reflexionsfähigen Lage (durch Rechnung) ermittelt wurde und alle Flächen nach steigendem $\sin^2\varphi$ -Wert geordnet wurden. Außerdem wurde in der Liste vermerkt, ob der Reflex auf der linken oder rechten Seite des Films auftreten muß. In diese Liste wurden alle auf den Schwenkaufnahmen gefundenen Reflexe (393 a -Reflexe) mit der geschätzten Intensität eingetragen. Es ergab sich, daß alle Reflexe eindeutig indiziert werden konnten und daß, wenn von einer Flächenform eine Fläche reflektierte, auch alle anderen Flächen der Form, deren reflexionsfähige Lage in den Schwenkbereich von 0° — 180° fiel, mit ähnlicher Intensität vorhanden waren. Frl. K. Schiff danke ich bestens für eine teilweise Kontrollierung richtiger Indizierung auf graphischem Wege unter Benutzung des reziproken Gitters.

Um für die Flächenstatistik möglichst viel Material zu erhalten, wurden in analoger Weise um [040] 9 Schwenkaufnahmen hergestellt und die Ergebnisse zur Kontrolle wie oben beschrieben in Listen zusammengestellt. Es wurden 241 *a*-Reflexe vermessen und eindeutig indiziert. Folgende Tab. V gibt die Resultate der beobachteten und nicht beobachteten Reflexe. Über die Intensität der Reflexe wird im nächsten Abschnitt über die Intensitätsdiskussion noch die Rede sein müssen.

Die in Tab. V zusammengestellten Formen sind die Gesamtheit derer, welche geometrisch auf den mit *Cu*-Strahlung hergestellten Filmen zu erwarten gewesen wären. Es ist natürlich nicht die Gesamtheit aller

Tabelle V.

$(0kl)$ ausgelöscht, wenn k oder l ungerade		(hkl) ausgelöscht, wenn $(k+l)$ ungerade	
.020	[040]	.111	101
.002	030	.211	201
.004	001	311	301
.006	003	.431	401
.008	005	.411	501
.022	007	.511	121
.024	009	.231	141
.026	021	331	221
.028	012	.431	321
	032	.402	421
	023	.202	241
	014	.302	341
	034	.402	112
	025	.502	212
	016	.422	312
	036	.442	132
	027	.222	412
	018	.322	232
	011	.422	332
	031	.242	432
	013	.342	103
	033	.413	203
	015	.213	303
	035	.313	403
	017	.433	123
	037	.413	143
		.233	223
		.333	323
		.433	423
		.404	243
		.204	343
		.304	114
		.404	214

Tabelle V (Fortsetzung).

$(hk0)$ ausgelöscht, wenn h oder k ungerade	(hkl) ausgelöscht, wenn $k + l$ ungerade
.200	[110]
.400	210
.220	310
.420	130
.240	410
	510
	230
	250
	330
	430
	100
	300
	500
	120
	140
	320
	520
	340
	.124
	.144
	.224
	.324
	.424
	.244
	.415
	.235
	.335
	.406
	.206
	.306
	.426
	.226
	.326
	.417
	.217
	.317
	.437
	.408
	.208
	.428
	314
	134
	414
	234
	334
	105
	205
	305
	405
	125
	145
	225
	325
	425
	245
	116
	216
	316
	136
	236
	407
	207
	307
	227
	118
	218

Formen, deren $\sin^2\varphi$ kleiner als 1 ist, da von Aufnahmen um [110] nur die 0., 1., 2. und 3. Schichtlinie, von den Aufnahmen um [010] nur die 0., 1. und 2. Schichtlinie vermessen werden konnte. Weiterhin konnten natürlich wegen der Begrenzung der Filme nur Reflexe gemessen werden, deren $\sin^2\varphi$ -Werte maximal eine Größe von etwa 0,82 hatten. Es wären unter diesen Bedingungen 176 verschiedene Formen zu erwarten gewesen. In Tab. V sind diejenigen Formen, deren Reflexe deutlich beobachtet wurden, durch Punkte kenntlich gemacht. Es wurden also im ganzen von den 176 möglichen Formen nur 69 beobachtet. Man bemerkt sofort die drei Regeln, welche der Auswahl zugrunde liegen und die Reflexe sind entsprechend diesen Regeln in Tab. V geordnet. Die in den eckigen Klammern zusammengefaßten Formen sind doppelt verboten, sie fallen auch unter die Auswahlregel: (hkl) ist ausgelöscht, wenn $(k+l)$ ungerade ist. Es ergeben sich demnach folgende Auswahlregeln:

1. $(0kl)$ ist ausgelöscht, wenn k oder l ungerade ist.
2. (hko) ist ausgelöscht, wenn h oder k ungerade ist.
3. (hkl) ist ausgelöscht, wenn $(k+l)$ ungerade ist.

Keine der verbotenen Formen wurde beobachtet, von den 73 erlaubten Formen fehlten vier, nämlich (311) , $(3\bar{3}1)$, (345) , $(3\bar{3}5)$. Diese Formen gehorchen nicht einer zusätzlichen Auswahlregel, sondern es handelt sich, wie sich im nächsten Abschnitt über die Intensitätsdiskussion zeigen wird, um ein zufälliges Verschwinden, welches durch die spezielle Größe eines Parameters bedingt wird, und daher gestattet, diesen Parameter auf relativ enge Grenzen einzuschränken.

Bei der Untersuchung, welche rhombischen Raumgruppen der Klassen C_{2v} , V , V_h mit den beobachteten Auswahlregeln nicht in Widerspruch stehen, ist zu beachten, daß die Tabulierung rhombischer Raumgruppen bei P. Niggli (4), E. Brandenberger (7), K. Herrmann (8) usw. stets nur nach einer der sechs im rhombischen System an und für sich möglichen Aufstellungen des Achsenkreuzes erfolgt. (Vgl. darüber die Bemerkungen von K. Herrmann (8).) Um sicher zu sein, daß keine mögliche Raumgruppe übersehen wird, ist es daher notwendig, die beobachteten, eben mitgeteilten Auswahlregeln, die nur für die oben S. 260 definierte pseudotetragonale Aufstellung gelten, für die fünf übrigen Aufstellungsmöglichkeiten zu transformieren (bzw. die von K. Herrmann (8) für die Benutzung seiner Tabellen angegebene elegante Methode zu verwenden) und sodann für jede der entsprechend den sechs Aufstellungsmöglichkeiten transformierten Auswahlregeln zu untersuchen, welche Raumgruppen nicht in Widerspruch zu ihnen stehen. Die Diskussion wurde in dieser Weise nach den Tabellenwerken von E. Brandenberger (7) und K. Herrmann (8) durchgeführt, wobei sich als wichtigstes Resultat ergab, daß nur zwei Raumgruppen alle beobachteten Auslösungen fordern, nämlich C_{2v}^{17} und V_h^{18} . Nicht in Widerspruch stehen außer diesen folgende Raumgruppen:

$$C_{2v} \quad \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16\}$$

$$V \quad \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

$$V_h \quad \{1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 21\}.$$

Würde das Gallium in einer dieser letzteren 39 Raumgruppen kristallisieren, so ließen sich die beobachteten Auslösungen höchstens durch speziellen Charakter der Gitterkomplexe bzw. durch Ineinanderstellung mehrerer ungleichwertiger Gitterkomplexe (vgl. darüber E. Brandenberger (3)) erklären. Es soll daher zunächst einmal die Annahme gemacht werden, daß das Gallium in einer Raumgruppe kristallisiert,

welche durch den Charakter ihrer Symmetrieelemente die beobachteten Auslöschen fordert. Von sämtlichen möglichen Raumgruppen wären demnach C_{2v}^{17} und V_h^{18} als die wahrscheinlichsten zu bezeichnen. Berücksichtigt man weiterhin die morphologischen Beobachtungen, welche nicht gegen die rhombische Holoedrie sprechen, so muß man die Raumgruppe V_h^{18} als die wahrscheinlichste bezeichnen. Die im nächsten Abschnitt unter Berücksichtigung der beobachteten Intensitäten durchgeführte Bestimmung der Atomlagen basiert auf der vorläufigen Annahme, daß V_h^{18} die Raumgruppe des Galliums sei. Im VII. Abschnitt wird sodann der Beweis geführt werden, daß die auf Grund dieser vorläufigen Annahme gefundene Struktur die einzige mögliche ist.

VI. Bestimmung der Punktanordnung unter Berücksichtigung der geschätzten Intensitäten.

Die Raumgruppe V_h^{18} (Beschreibung und Angabe der Symmetrieelemente siehe P. Niggli (4)) fordert folgende Auslöschen (s. Niggli (4), Brandenberger (7), K. Herrmann (8)):

1. $(hk0)$ ist ausgelöscht, wenn h oder k ungerade.
2. $(h0l)$ ist ausgelöscht, wenn h oder l ungerade.
3. (hkl) ist ausgelöscht, wenn $(h+k)$ ungerade.

Diese drei Auswahlregeln sind mit den drei auf S. 271 gefundenen identisch, wenn man folgende Transformation der Achsen vornimmt:

pseudotetragonale		Aufstellung
Aufstellung		des Raumsystems V_h^{18} nach Niggli
a -Achse	↔	c -Achse
b -Achse	↔	a -Achse
c -Achse	↔	b -Achse
1. $(0kl)$ ausgelöscht, wenn k oder l ungerade,		$(hk0)$ ausgelöscht, wenn h oder k ungerade,
2. $(h0k)$ ausgelöscht, wenn h oder k ungerade,		$(h0l)$ ausgelöscht, wenn h oder l ungerade,
3. (hkl) ausgelöscht, wenn $(k+l)$ ungerade,		(hkl) ausgelöscht, wenn $(h+k)$ ungerade.

Die Transformation ist deswegen notwendig, weil bei der Niggli'schen Aufstellung von V_h^{18} die Basis das flächenzentrierte Pinakoid ist, während die Untersuchung ergeben hat, daß bei pseudotetragonaler Aufstellung des Galliums (100) bzw. (010) zentriert ist. Wie oben bereits definiert,

soll (100) als zentriert angesehen werden. Wie die weitere Untersuchung zeigen wird, ist der pseudotetragonale Charakter auch in der Punktanordnung derart ausgeprägt, daß die pseudotetragonale Aufstellung als eine natürliche angesehen werden darf. Bezogen auf diese Aufstellung, entsprechend den eben mitgeteilten Transformationen, lauten die in V_h^{18} möglichen Gitterkomplexe folgendermaßen:

I. Vierzählige Lagen:

- | | |
|--|-----------------------------|
| a) $\llbracket 000 \rrbracket \llbracket \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rrbracket \llbracket \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rrbracket$ | Symmetriebedingung C_{2h} |
| b) $\llbracket \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket \frac{1}{2} 0 0 \rrbracket \llbracket 0 \frac{1}{2} 0 \rrbracket \llbracket 0 0 \frac{1}{2} \rrbracket$ | \gg C_{2h} |

II. Achtzählige Lagen:

- | | |
|--|--------------------------|
| a) $\llbracket 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket 0 \frac{1}{2} \frac{3}{2} \rrbracket \llbracket \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rrbracket \llbracket \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket 0 \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rrbracket \llbracket 0 \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \rrbracket \llbracket \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rrbracket$ | Symmetriebedingung C_i |
| b) $\llbracket 0 n 0 \rrbracket \llbracket \frac{1}{2}, \bar{n} + \frac{1}{2}, 0 \rrbracket \llbracket 0 \bar{n} 0 \rrbracket \llbracket \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}, 0 \rrbracket \llbracket 0, n + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket \frac{1}{2} \bar{n} \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket 0, \bar{n} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket \frac{1}{2} n \frac{1}{2} \rrbracket$ | Symmetriebedingung C_2 |
| c) $\llbracket \frac{1}{4} \frac{1}{4} p \rrbracket \llbracket \frac{3}{4} \frac{1}{4} \bar{p} \rrbracket \llbracket \frac{3}{4} \frac{3}{4} \bar{p} \rrbracket \llbracket \frac{1}{4} \frac{3}{4} p \rrbracket \llbracket \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, p + \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \bar{p} + \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \bar{p} + \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, p + \frac{1}{2} \rrbracket$ | Symmetriebedingung C_2 |
| d) $\llbracket m 0 p \rrbracket \llbracket m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{p} \rrbracket \llbracket \bar{m} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, p \rrbracket \llbracket \bar{m} 0 \bar{p} \rrbracket \llbracket m, \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket m + \frac{1}{2}, 0, \bar{p} + \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket \bar{m} + \frac{1}{2}, 0, p + \frac{1}{2} \rrbracket \llbracket \bar{m}, \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2} \rrbracket$ | Symmetriebedingung C_s |

III. Sechzehnzählige Lagen mit 3 Freiheitsgraden:

Symmetriebedingung C_1 .

Da in der Zelle (s. S. 267) 8 Galliumatome enthalten sind, kommen für die Diskussion folgende Punktlagen bzw. Kombinationen in Frage:

1. Ia + Ib; 2. IIa; 3. IIb; 4. IIc; 5. IId.

1. Fall. Punktlagen Ia + Ib. Unmöglich.

Die Kombination dieser beiden Punktlagen ist äquivalent einer einfach rhombischen Translationsgruppe mit halben Translationsperioden, wird also durch das Auftreten von Reflexen (hkl), bei denen irgendein Index eine ungerade Zahl ist, ausgeschlossen.

2. Fall. Punktlage IIa. Unmöglich.

Es gilt genau das unter dem 1. Fall Gesagte.

3. Fall. Punktlage IIb. Unmöglich.

Die Unmöglichkeit dieser Punktlage läßt sich dadurch zeigen, daß man die Intensitäten der Ebenenserie (00l) betrachtet. Da nämlich 4 Atome der Punktlage IIb für die Koordinate der c-Achse $p = 0$, die 4 anderen Atome $p = \frac{1}{2}$ haben, folgt, daß mit Atomen gleich stark besetzte Ebenen (001) im Abstand der halben Translationsperiode, $\frac{c}{2}$, aufeinander folgen. Das wird bedeuten, daß die Ebenen (001) mit $l = \text{ungerade Zahl}$ nicht auftreten dürfen, was auch tatsächlich der Fall ist. Weiterhin wird aber die gleichmäßige Aufeinanderfolge der Ebenen (001) für den Strukturfaktor der Reflexe (002), (004), (006), (008), (0, 0, 10) gleiche Werte fordern.

Die Intensität der Reflexe wäre also lediglich im wesentlichen eine Funktion des Polarisationsfaktors, Lorentz-Faktors und des Atomfaktors. Die relativen Intensitäten dieser Flächen werden nach folgender Formel berechnet:

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2 \cdot \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi} \cdot F^2$$

φ = Glanzwinkel

F = Atomfaktor für Gallium, abhängig von φ .

Tab. VI gibt die F -Werte in Abhängigkeit von φ . Sie wurde nach der Zusammenstellung von James und Brindley (9) für die Cu -Strahlung berechnet.

Tabelle VI.

φ	0°	8°53'	17°56'	27°30'	38°	50°19'	67°26'
$\sin \varphi$	0,0000	0,1539	0,3078	0,4617	0,6156	0,7695	0,9234
F	31,0	27,8	23,3	19,3	16,5	14,5	12,4
$F^2/100$	9,61	7,73	5,43	3,73	2,72	2,40	1,54

Unter Berücksichtigung der Tab. VI erhält man nach der eben angegebenen Formel die Intensitäten für $(00l)$, wie Tab. VII angibt.

Tabelle VII.

$h k l$	φ	$\sin \varphi$	I berechnet	I geschätzt, ($n + 1$) entspricht doppelt so großer Intensität wie n
(002)	11°50'	0,204	158	8
(004)	23°50'	0,404	21,0	8
(006)	37°40'	0,605	5,12	7—8
(008)	53°40'	0,805	2,78	1
(0, 0, 10)	65°20'	0,909	0,48	4—5
berechnet für Cu_{β} -Strahlung				
(002) β			5—6	5—6
(004) β			6	6
(006) β			5	6
(008) β			—	—

Da bei $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung für $(0, 0, 10)$ der $\sin^2 \varphi$ -Wert größer als 1 ist, kann $(0, 0, 10)$ nicht als α -Reflex, sondern nur als β -Reflex erhalten werden. Bei der Berechnung der Intensität wurde berücksichtigt, daß $Cu_{K\beta}$ -Strahlung nur etwa den sechsten Teil der Intensität der $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung besitzt. Da die besten vergleichbaren Intensitätswerte der verschiedenen Ordnungen derselben Fläche auf Weissenberg-Aufnahmen erhalten werden, wurde eine Weissenberg-Aufnahme der Äquatorschichtlinie eines um [110] gedrehten Kristalles hergestellt. Es wurde der

gleiche Kristall und die gleiche Orientierung benutzt, die zur Herstellung der Schwenkaufnahmen um [110] diente. In der letzten Spalte von Tab. VII finden sich die geschätzten Intensitäten, und zwar links diejenigen von (00*l*) und rechts diejenigen von (00*l*).

Die Intensitäten wurden auf folgende Weise bestimmt. Es wurde ein Vergleichsfilm derart hergestellt, daß ein durch eine Lochblende begrenzter Röntgenstrahl auf dem Film einen Schwärzungsfleck von etwa 1,5 mm Durchmesser hervorrief. Es wurden dann auf dem Film neun in einer Reihe liegende Punkte mit Zwischenräumen von je 1 cm erzeugt, derart, daß jeder Punkt doppelt solange belichtet wurde wie sein Vorgänger. Die Belichtungszeiten wurden so gewählt, daß der erste Punkt gerade noch wahrnehmbar war, während der neunte Punkt völlig durchgeschwärzt erschien. Auf diese Weise wurde eine Skala von Punkten erhalten, deren Intensität sich von Punkt zu Punkt verdoppelt. Durch Vergleich wurden dann die angegebenen Intensitätsstufen erhalten.

Man sieht nun deutlich aus Tab. VII, daß die berechneten Intensitäten mit den geschätzten Intensitäten absolut nicht übereinstimmen, insbesondere ist der Reflex (008) ganz bedeutend zu schwach. Man kann also daraus schließen, daß die Punktlage IIb unmöglich ist.

4. Fall. Punktlage IIc. Unmöglich.

Es existiert zu jedem Punkt $[m\ n\ p]$ ein Punkt $[m, n, p + \frac{1}{2}]$, d. h. die Punktlage verhält sich so, als ob die Translationsperiode in Richtung der *c*-Achse nur $\frac{c}{2}$ wäre. Das würde bedeuten, daß keine Fläche (*hkl*) mit *l* ungerade reflektieren dürfte. Die Zusammenstellung der eindeutig gefundenen Reflexe in Tab. V zeigt aber, daß eine große Anzahl derartiger Reflexe beobachtet wurde, woraus sich die Unmöglichkeit dieser Punktlage ergibt.

5. Fall. Punktlage IID. Möglich.

Die relative Intensität der Reflexe erhält man in üblicher Weise:

$$\text{Intensität} = I = \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2 \cdot \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi} \cdot S_{FGa}^2,$$

wo S_{FGa} den Strukturfaktor bedeutet.

Die in den späteren Tabellen zusammengestellten Intensitäten wurden daher nach der folgenden Formel berechnet:

$$I = \frac{1}{100} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2 \cdot \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi} \cdot F_{Ga}^2 \{ \cos 2\pi [mh + pl] + \cos 2\pi [mh - pl + \frac{1}{2}(h + k)] \}^2.$$

Darin bedeutet F_{Ga} den schon S. 274 erwähnten, von φ abhängigen Atomfaktor, dessen spezielle Werte der Arbeit von James und Brindley (9) entnommen wurden.

Bei der Berechnung der Intensitäten der Pulveraufnahmen wurde natürlich noch der Flächenfaktor s = Anzahl gleichwertiger Flächen berücksichtigt.

Für die Bestimmung der Parameter *m* und *p* geht man am besten von solchen Flächen aus, die zufällig ausgelöscht sind (oder nur ganz schwach reflektieren). Wie aus Tab. V ersichtlich ist, fehlen folgende Reflexe (311), (331), (315), (335). Für diese Flächen muß also die Intensität nahezu gleich Null werden. Das ist nur dann der Fall, wenn

$$\cos 2\pi [mh + pl] + \cos 2\pi [mh - pl + \frac{1}{2}(h + k)] = 0.$$

Da in allen 4 Fällen $(h+k)$ = gerade, läßt sich die Bedingung auch schreiben

$$\cos 2\pi [mh + pl] + \cos 2\pi [mh - pl] = 0.$$

Dieser Ausdruck kann nur dann gleich Null sein, wenn $mh = 0,25, 0,75, 1,25, 1,75$ usw. (oder wenn $pl = 0,25, 0,75$ usw.). l ist für die ausgelöschten Reflexe gleich 1 und 5; es müßten demnach alle Reflexe $(hk1)$ und $(hk5)$ mit $(h+k)$ = gerade ausgelöscht oder sehr schwach sein. Dem widerspricht z. B. (111) .

Da h bei den ausgelöschten Reflexen gleich 3 ist, muß

$3m = 0,25$	$0,75$	$1,25$	$1,75$	$2,25$	$2,75$
$m = 0,083$	$0,250$	$0,417$	$0,583$	$0,750$	$0,917$

Aus Symmetriegründen (Koordinatentransformationen, es ist z. B. $0,417 = 0,500 - 0,083$) gibt es für m nur zwei effektiv verschiedene Werte, nämlich

$$m = 0,083 \text{ oder } 0,250,$$

welche das Verschwinden der Reflexe von $(311), (331), (315), (335)$ erklären. Wäre $m = 0,25$, dann wäre $1m = 0,25$, d. h. obige Bedingung

$$\cos 2\pi [mh + pl] + \cos 2\pi [mh - pl] = 0$$

wäre auch erfüllt für Flächen (hkl) , mit h gleich 1, falls $(h+k)$ = gerade. Dem widersprechen aber die Aufnahmen (vgl. Tab. IX). Beispielsweise gehören $(111), (113), (133), (117)$ zu den stärksten Reflexen. Es kommt daher für m nur ein Wert in Frage, der ungefähr gleich 0,083 ist. Der Wert kann nicht genau, sondern nur ungefähr stimmen, da auch einige Flächen (hkl) mit $(h+k)$ = gerade und $h = 3$ ganz schwach reflektierend gefunden wurden [$(343), (333), (317)$]. Ob m größer oder kleiner als 0,083 ist, läßt sich erst durch Vergleich der mit systematisch variiertem m berechneten Intensitäten mit den gefundenen entscheiden. (Vgl. Tab. IX, X.) Es läßt sich bislang lediglich sagen, daß

$$\underline{m \text{ ungefähr} = 0,083}.$$

Zur Festlegung des ungefähren Wertes des Parameters p benutzt man am besten die Intensitäten der Fläche $(002), (004), (006), (008)$, wie sie bereits in Tab. VII mitgeteilt wurden. Man kann aus der Tab. VII entnehmen, daß die Intensität von



Fig. 3. Intensitäten der Flächen $(00l)$ in Abhängigkeit von p . Die Pfeile geben an, bei welchen p -Werten die Intensität von (008) gleich Null ist.

(008) etwa 64 mal kleiner ist als die Intensität von (006). In Tab. VIII, in welcher die für das Pulverdiagramm geltenden Intensitäten (d. h. mit Berücksichtigung des Faktors der Anzahl gleichwertiger Flächen) von einigen Flächen als Funktion von p zusammengestellt sind, sind stark umrahmt die p -Werte hervorgehoben, in deren Nähe ein derartiges Intensitätsverhältnis vorliegen könnte. In erster Annäherung kann man sagen, der wahre Parameterwert p wird in der Nähe derjenigen p -Werte liegen, für welche die Intensität von (008) gleich Null wird. Das ist der Fall, wenn $p = 0,031, 0,094, 0,156, 0,219$. In Fig. 3, welche die Abhängigkeit der Intensitäten (002), (004), (006) von p zeigt, sind diese Nullwerte für (008) mit Pfeilen markiert. Aus Tab. VII ist ersichtlich, daß die Intensität von (004) stärker geschätzt wurde als für (002). Fig. 3 und Tab. VIII zeigen nun, daß kein p -Wert gefunden werden kann, welcher die geforderte geringe Intensität von (008), und zugleich auch $I_{(004)} > I_{(002)}$ bedingt. Wie später beim Beweis der Eindeutigkeit der Struktur näher begründet werden wird (s. S. 292), kann und muß die Relation $I_{(004)} > I_{(002)}$ als eine durch Absorptionseffekte bedingte, relative Schwächung von (002) gegenüber (004) gedeutet werden. Am besten würden die an (00l) beobachteten Intensitäten erklärt werden durch die Werte

$$p \text{ ungefähr} = 0,094 \text{ oder } 0,156.$$

Tabelle VIII.

p	(002)	(004)	(006)	(008)	(115)
0,00	1260	168	41,0	22,4	159
0,01	1240	157	35,3	17,2	144
0,02	1180	129	21,8	6,4	105
0,03	1090	89,7	7,36	0,0	55,2
0,04	970	48,0	0,00	4,0	15,2
0,05	830	16,0	3,92	14,6	0,0
0,06	670	0,8	16,6	22,0	15,2
0,07	514	5,6	31,4	19,3	55,2
0,08	362	30,4	40,3	9,2	105
0,09	227	68,0	38,3	0,1	144
0,10	120	109	26,8	1,7	159
0,11	44	146	11,7	11,9	144
0,12	4,8	165	0,74	20,9	105
0,13	4,8	165	0,74	20,9	55,2
0,14	44	146	11,7	11,9	15,2
0,15	120	109	26,8	1,7	0,0
0,16	227	68,0	38,3	0,1	15,2
0,17	362	30,4	40,3	9,2	55,2
0,18	514	5,6	31,4	19,3	105
0,19	670	0,8	16,6	22,0	144
0,20	830	16,0	3,92	14,6	159
0,21	970	48,0	0,00	4,0	144
0,22	1090	89,7	7,36	0,0	105
0,23	1180	129	21,8	6,4	55,2
0,24	1240	157	35,3	17,2	15,2
0,25	1260	168	41,0	22,4	0,0

Da aber zur Erklärung der Beziehung $I_{(004)} > I_{(002)}$ Absorptionseffekte mitberücksichtigt werden müssen, sollen alle Werte

$$p \text{ ungefähr} = 0,031, 0,094, 0,156, 0,219$$

als gleichberechtigt diskutiert werden. Um diese 4 Möglichkeiten von p weiter zu beschränken, sollen die Intensitätsverhältnisse von (006) und (115) speziell betrachtet werden. (006) ist im Pulverdiagramm deutlich erkennbar, hingegen (115) nicht, wie aus der Tab. X Reflex Nr. 14 und 15 zu ersehen ist. Es werden gerade diese beiden Formen betrachtet, weil 1. ihre Linien zu denjenigen gehören, deren Intensitäten durch Koinzidenzen nicht gefälscht werden können, 2. ihre Glanzwinkel von ähnlicher Größenordnung sind, 3. weil (115) eine sehr flache Bipyramide ist, die sich in ihrer Lage sehr dem Pinakoid (004) nähert, so daß eventuelle, beim Pulvern auf-

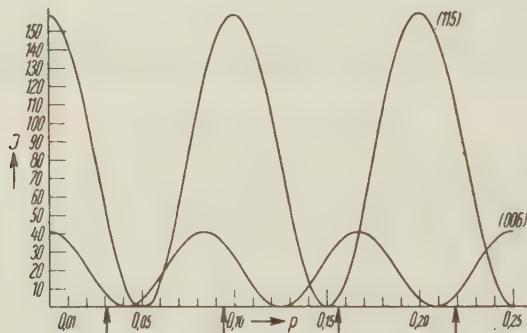


Fig. 4. Intensitäten der Flächen (006) und (115) in Abhängigkeit von p . Die Pfeile geben an, bei welchen p -Werten die Intensität von (008) gleich Null ist.

tretende Gleitungseffekte, welche die Intensitäten stören könnten, auf die relativen Intensitäten dieser beiden Formen {004} und {115} nur einen geringen Einfluß haben werden. Berechnet man nun die Intensitäten von (115) in Abhängigkeit von p , so ergeben sich die Werte der letzten Spalte in Tab. VIII. Fig. 4 zeigt die graphische Darstellung der Intensitäten, wobei die Pfeile wiederum die p -Werte 0,031, 0,094, 0,156, 0,219 angeben, für welche $I_{(008)} = 0$ wird. Man ersieht aus Fig. 4, daß nur für $p = 0,156$ die Intensität von (115) kleiner ist als diejenige von (006). Für die drei übrigen p -Werte ist die Intensität von (115) viel größer als die von (006), was mit den auf dem Pulverdiagramm (Tab. IV u. X) geschätzten Intensitäten, auf welchem (006) deutlich, aber (115) nicht vorhanden, unvereinbar ist. Daher folgt für den Parameter p

$$p \text{ ungefähr} = 0,156.$$

Nachdem gezeigt wurde, daß

$$m \text{ ungefähr} = 0,083 \text{ und } p \text{ ungefähr} = 0,156$$

sein muß, kann man an die genauere Ermittlung der beiden Parameterwerte gehen. Zu diesem Zweck wurde untersucht, wie sich die Intensitäten sämtlicher beobachteter Formen bei festem $p = 0,156$ und variablem m verändern. Zusammenstellung der Ergebnisse von Tab. IX und X ergeben, daß der beste Wert für m 0,080 ist.

Tabelle IX. Intensitäten der Einzelreflexe.

Nr.	Indizes	$p = 0,156$				$p =$					Intensität geschätzt	$p =$	$p =$	
		$m =$				0,166	0,161	0,156	0,151	0,146		$m =$	$m =$	
		0,088	0,083	0,078	0,073	m = 0,080						I	II	$0,080$
1	002	91,1	91,1	91,1	91,1	153	121	90,9	64,6	42,6		st	108	74,8
2	111	69,7	72,3	74,9	77,3	60,3	67,0	73,8	81,5	88,0		st	69,7	77,7
3	102	73,2	65,8	59,0	52,0	54,7	58,2	60,0	64,7	67,0		st	58,8	63,2
4	200	28,7	36,3	44,4	53,0	40,8	40,8	40,8	40,8	40,8	6 (—)	st	40,8	40,8
5	020	143	143	143	143	143	143	143	143	143	7 (+)	st	143	143
6	113	66,6	69,0	71,4	73,8	73,2	72,6	70,1	66,9	62,6		st	71,7	68,4
7	211	49,8	46,6	43,0	39,3	48,2	46,1	44,3	42,5	40,0		st	45,5	43,4
8	202	2,63	3,32	4,05	4,82	6,30	4,95	3,37	2,66	1,76	5—6	m	4,45	3,10
9	022	13,1	13,1	13,1	13,1	21,9	17,3	13,0	9,28	6,10	7	st	15,5	10,7
10	004	42,7	42,7	42,7	42,7	22,1	31,9	42,4	53,0	62,4		st	36,1	48,8
11	122	15,6	14,0	12,5	11,1	11,7	12,4	13,1	13,8	14,3		st	12,8	13,6
12	104	8,60	7,74	6,90	6,13	10,8	9,08	7,24	5,42	3,71		st	8,11	6,12
13	220	9,10	11,5	14,0	16,8	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9		st	12,9	12,9
14	213	1,39	1,30	1,20	1,09	0,00	0,35	1,24	2,64	4,49		m	0,64	2,01
15	222	0,98	1,23	1,50	1,79	2,33	1,84	1,39	0,99	0,65		s+	1,65	1,15
16	204	3,42	4,29	5,27	6,28	2,55	3,70	4,87	6,09	7,20	~6—7	m+	4,15	5,60
17	024	17,0	17,0	17,0	17,0	8,84	12,8	17,1	21,2	25,0	~7—8	st	14,4	19,5
18	311	0,07	0,00	0,09	0,32	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	—	—	0,03	0,04
19	131	6,30	6,54	6,77	7,00	5,47	6,07	6,68	7,30	7,88	m	m+	6,32	7,03
20	302	23,8	24,1	23,8	23,2	21,2	22,6	23,9	25,1	26,0		st	23,2	24,6
21	124	3,72	3,35	2,98	2,65	4,67	3,93	3,13	2,34	1,61		m+	3,60	2,65
22	115	0,68	0,70	0,72	0,75	4,73	2,35	0,72	0,02	0,32		m—	1,58	0,18
23	006	17,4	17,4	17,4	17,4	20,5	19,5	17,3	14,1	10,4		st	18,8	15,5
24	313	0,14	0,00	0,15	0,79	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	2	s	0,07	0,07
25	133	13,3	13,8	14,2	14,7	14,6	14,5	14,0	13,3	12,5	8—9	st	14,3	13,6
26	231	10,2	9,54	8,80	8,08	9,86	9,50	9,10	8,70	8,30		st—	10,3	8,89
27	106	0,76	0,68	0,64	0,54	0,01	0,18	0,64	1,29	2,05		m	0,34	1,01
28	224	1,83	2,30	2,82	3,36	1,37	1,98	2,61	3,25	3,85		m+	2,23	3,00
29	215	13,6	12,7	11,8	10,7	9,62	11,1	12,2	12,5	12,4		st	11,6	12,5
30	322	13,9	14,0	13,8	13,5	12,3	13,2	14,0	14,6	15,2		st—	13,5	14,4
31	304	7,88	7,94	7,88	7,68	11,8	9,86	7,93	5,91	4,07		st	9,10	6,70
32	400	5,02	3,43	2,03	0,96	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56			2,56	2,56
33	040	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1			14,1	14,1
34	233	0,45	0,42	0,39	0,35	0,00	0,11	0,40	0,85	1,44		s+	0,21	0,65
35	206	2,33	2,95	3,60	4,28	3,91	3,73	3,32	2,71	1,99	~6	st—	3,60	2,97
36	026	11,6	11,6	11,6	11,6	13,6	13,1	11,6	9,42	6,91	~7+	st	12,6	10,4
37	411	5,78	6,79	7,67	8,36	7,95	7,67	7,37	7,05	6,71		st—	7,54	7,15
38	402	0,67	0,46	0,27	0,13	0,58	0,45	0,34	0,25	0,16			0,41	0,20
39	042	1,88	1,88	1,88	1,88	3,15	2,49	1,87	1,34	0,88			2,23	1,55
40	126	0,55	0,49	0,44	0,39	0,00	0,14	0,46	0,93	1,47		m—	0,25	0,7..

Tabelle IX. (Fortsetzung.)

Nr.	Indizes	$p = 0,156$				$p =$					Intensität geschätzt	$p =$	$p =$		
		$m =$				0,166	0,164	0,156	0,151	0,146		$0,159$	$m =$		
		0,088	0,083	0,078	0,073	$m = 0,080$						I	II	$0,080$	
41	331	0,03	0,00	0,04	0,14	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02	—	0,04	0,02		
42	142	2,90	2,62	2,33	2,07	2,18	2,34	2,45	2,56	2,66	m	2,36	2,52		
43	324	5,9	6,00	5,90	5,76	8,88	7,42	5,93	4,45	3,18	st—	6,87	5,02		
44	315	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	—	0,00	0,00		
45	135	0,31	0,32	0,33	0,34	2,15	1,07	0,33	0,01	0,14	s+	0,72	0,08		
46	117	6,09	6,30	6,50	6,71	2,53	4,45	6,41	8,04	8,97	st	5,26	7,48		
47	420	4,10	2,78	1,64	0,77	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06	5—6	m	2,06	2,06	
48	240	2,30	2,89	3,55	4,20	3,26	3,26	3,26	3,26	3,26	6	m+	3,26	3,26	
49	443	0,29	0,35	0,39	0,43	0,00	0,44	0,37	0,79	1,35	s+	0,19	0,64		
50	226	1,92	2,41	2,90	3,52	3,24	3,07	2,73	2,23	1,64	st—	2,96	2,48		
51	333	0,08	0,00	0,41	0,40	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	s	0,04	0,04		
52	422	0,57	0,39	0,23	0,41	0,49	0,38	0,29	0,21	0,14	5—6	s+	0,35	0,24	
53	242	0,32	0,41	0,50	0,59	0,77	0,61	0,46	0,33	0,22	6	s+	0,55	0,38	
54	306	1,69	1,71	1,68	1,63	0,01	0,50	1,69	3,42	5,45	m+	0,90	2,68		
55	404	2,01	4,37	0,82	0,38	0,54	0,77	1,02	1,27	1,51		0,87	1,17		
56	044	5,67	5,67	5,67	5,67	2,95	4,22	5,65	7,00	8,28		4,78	6,48		
57	235	8,58	8,00	7,40	6,78	6,07	6,98	7,64	7,89	7,79	st	7,31	7,84		
58	217	2,65	2,48	2,30	2,10	5,72	4,03	2,36	0,98	0,15	st—	3,36	1,47		
59	008	0,00	0,00	0,00	0,00	2,45	0,62	0,00	0,75	2,69	s	0,21	0,29		
60	144	1,52	1,37	1,22	1,08	1,90	1,60	1,27	0,95	0,65	m+	1,46	1,08		
61	108	3,07	2,76	2,46	2,19	2,04	2,43	2,58	2,40	1,96	m+	2,53	2,53		
62	431	5,06	5,96	6,70	7,33	6,97	6,71	6,44	6,18	5,90	st	6,61	6,29		
63	326	1,74	1,75	1,74	1,69	0,01	0,51	1,74	3,53	5,61	m+	0,93	2,78		
64	424	2,09	2,00	1,42	0,84	0,40	0,56	0,80	1,06	1,32	1,56	4—5	m—	0,94	1,28
65	244	1,17	1,48	1,81	2,15	0,88	1,27	1,67	2,08	2,46	5—6	m	1,43	1,92	
66	415	7,16	8,43	9,52	10,4	7,20	8,42	9,02	9,35	9,22	st	8,71	9,37		
67	208	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	0,19	0,00	0,23	0,82	s	0,07	0,09		
68	028	0,00	0,00	0,00	0,00	2,60	0,66	0,00	0,80	2,85	s	0,22	0,38		
69	511	3,16	2,70	2,17	1,60	1,96	2,47	2,40	2,62	2,57		2,26	2,57		
70	451	2,64	2,74	2,84	2,94	2,30	2,53	2,80	3,07	3,33		2,66	2,98		
71	342	10,0	10,1	10,0	9,84	8,93	9,55	10,1	10,6	11,0	st	9,80	10,4		
72	502	4,38	2,62	4,42	5,70	3,09	3,32	3,50	3,68	3,82		3,38	3,6		
73	335	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	—	0,00	0,00		
74	317	0,07	0,00	0,08	0,32	0,04	0,02	0,03	0,04	0,05	2	s	0,03	0,04	
75	137	6,12	6,37	6,58	6,78	2,55	4,52	6,48	8,06	9,03	8	st	5,30	7,5	
76	128	3,37	3,03	2,70	2,40	2,21	2,68	2,84	2,65	2,16	st—	2,79	2,7		

Bemerkungen zu Tab. IX.

Die Intensitäten (geschätzt) II sind Mittelwertbildungen von den Intensitäten der Reflexe auf den Schwenkaufnahmen um [110] (vgl. die Beschreibung oben S. 268). st = stark; m = mittel; s = schwach; — = nicht beobachtbar; wenn nichts angegeben wird, war der entsprechende Reflex geometrisch nicht zu erwarten (da die 4. Schichtlinie nicht mehr vermessen werden konnte). Die Intensitäten I geben die relativen Intensitäten (ebenfalls Mittelwertbildungen) von den zwei jeweils zu einer pseudotetragonalen Form gehörenden rhombischen Formen (vgl. dazu Tab. XI). Wie die Intensitäten geschätzt wurden, ist auf S. 275 beschrieben.

Bemerkungen zu Tab. X.

Intensitäten: Unter Film 1 finden sich die Intensitäten des *Ga*-Pulverpräparates (s. Tab. IV), unter Film 3 diejenigen des *Li*-Glasstabpräparates (s. Tab. III). Unter Film 2 findet sich noch eine Intensitätsschätzung eines *Li*-Glasstabpräparates (Herstellung und Beschreibung s. oben), jedoch im Gegensatz zu Film 3 ohne Steinsalzbeimischung. Film 2 und 3 liefern falsche Intensitäten, indem durch die Herstellungsmethode eine Richtungsbevorzugung bzw. -benachteiligung eintritt: Die Intensitäten von $(00l)$ und (hkl) mit $l \gg h$ u. k erscheinen geschwächt. Spezielle Bemerkungen zu den Intensitäten des Filmes 1:

Linie 10 zeigt Verbreiterung, schwache Linie außen.

Linie 11: Schätzung erschwert wegen Koinzidenz.

Linie 17 zeigt Verbreiterung, schwache Linie innen.

Linie 18 zeigt Verbreiterung, schwache Linie außen.

Linie 22 zeigt Verbreiterung, schwache Linie innen.

Linien 15, 16, 17 sind schlecht zu schätzen wegen sehr ähnlicher $\sin^2\varphi$ -Werte.

Zur Eingabelung des Parameters m benutzt man am besten die relativen Intensitäten der Einzelreflexe der Paare $\{420\}$, $\{240\}$ und $\{422\}$, $\{242\}$ und $\{424\}$, $\{244\}$. Für diese Flächenpaare sind nämlich die relativen Intensitäten unabhängig von einer Variation des Parameters p (vgl. den allgemeinen Strukturfaktor auf S. 275).

$$S_{(421)} = \cos 2\pi (4m + lp) + \cos 2\pi (4m - lp) = 2 \cos (2\pi \cdot lp) \cdot \cos (2\pi \cdot 4m)$$

$$S_{(241)} = \cos 2\pi (2m + lp) + \cos 2\pi (2m - lp) = 2 \cos (2\pi \cdot lp) \cdot \cos (2\pi \cdot 2m),$$

folglich

$$\frac{I_{(421)}}{I_{(241)}} = \frac{S_{(421)}^2}{S_{(241)}^2} = \frac{\cos^2 (2\pi \cdot 4m)}{\cos^2 (2\pi \cdot 2m)} = f(m).$$

Aus der relativen Intensität dieser Flächenpaare läßt sich also $f(m)$ und somit m ermitteln. Aus Tab. XI läßt sich entnehmen, daß

$$\frac{I_{(420)}}{I_{(240)}} \sim 0,66 \text{ bis } 0,75$$

$$\frac{I_{(422)}}{I_{(242)}} \sim 0,66 \text{ bis } 0,75$$

$$\frac{I_{(424)}}{I_{(244)}} \sim 0,5.$$

Tabelle XI.

Die Intensitäten wurden jeweils von 2 spiegelbildlich relativ zur Äquatorialachsichtlinie gelegenen Reflexpunkten der Schwenkaufnahmen

nm [110] (s. S. 268) nach der auf S. 275 beschriebenen Methode geschätzt.

hkl	hkl	hkl	hkl	hkl
200 (020)	8 (a), 9 (a), 7 (β)	5+(β) 9 (a), 7 (β)	9 (a), 9 (a), 7-8 (β)	6-7 (β) 6-7 (a), 7-8 (β)
202 (022)	~ 5 (a), ~6-7 (a), ~4 (β)	~7-8 (a), ~8 (a), 7 (β)	6 (β) 8 (a), 7 (β)	7-8 (a) 8-9 (a), 8-9 (a)
204 024	~6-7 (a) ~7-8 (a)	~6-7 (a), ~7-8 (a), ~5-6 (β)	4 (β) ~9 (a), 7-8 (β)	~ 8 (a), ~ 9 (a), 7-8 (β)
343 433	2 (a) 8-9 (a)	3-4 (a) 9 (a), 8-9 (β)		6 (β) 8 (a), 6-7 (β) 9 (a), 7-8 (β)
206 026	~7 (a), ~8 (a),	~ 4 (β) ~5-6 (β)	~ 5 (a), ~6-7 (a), ~6-7 (a), 4 (β)	~ 9 (a), ~7 (β) ~ 9 (a), ~8 (β)
420 240	6 (a), 6-7 (a),	3 (β) 4 (β)	~5-6 (a), ~6 (a), 3-4 (β)	~6-7 (a), ~7-8 (a), 5 (β)
422 242	3 (a), 3-4 (a)		~3-4 (a) ~4- (a)	~4-5 (a) ~6+ (a)
424 244	~5- (a) ~5+ (a)		~ 5 (a) ~6+ (a)	~3 (a) ~4- (a)
				~4-5 (a) ~5 (a)
				~6-7 (a), 3+ (β) ~7-8 (a), 4-5 (β)
				~5- (a) ~5+ (a)

Tabelle XII.

<i>m</i>	0,078	0,079	0,080	0,081	0,082	0,083
<i>f(m)</i>	0,48	0,54	0,63	0,73	0,84	0,96

Tab. XII gibt die Werte von $f(m)$ in Abhängigkeit von m und man erkennt, daß man wohl als besten Wert für m 0,080 annehmen darf. Es sind diese Flächenpaare zur Bestimmung von m deswegen so besonders geeignet, weil wegen der pseudotetragonalen Symmetrie bei den Schwenkaufnahmen um [110] die Flächen {42l} und {24l} zur gleichen Zeit reflektieren, und zwar erscheinen die Reflexpunkte auf den Filmen an Stellen, die spiegelbildliche Lage in bezug auf die Äquatorschichtlinie haben. Da der benutzte Kristall säulig nach [110] ausgebildet war, können sich nur untergeordnet Störungen der relativen Intensität auswirken, welche durch die Form des Kristalles verursacht werden. Man darf also das Verhältnis $f(m)$ und somit m als recht genau bestimmbar ansehen. Ein systematischer Vergleich der gefundenen Intensitäten mit den berechneten der Tab. IX und X zeigt ebenfalls, daß der Parameter

$$m = 0,080 \pm 0,001$$

als der beste angesehen werden darf. Ohne die verwendeten relativen Intensitäten der 3 Flächenpaare {42l}, {24l} wäre allerdings eine derart genaue Festlegung unmöglich gewesen, da die Intensitäten der Einzelreflexe im allgemeinen stark von der Form und der Absorption abhängen und die Abhängigkeit der Intensitäten von den Parametern in Pulverdiagrammen durch die vielen Koinzidenzen nicht so genau zu überblicken ist, ganz abgesehen von den beim Pulvern evtl. durch Gleitung und Spaltbarkeit verursachten Störungen. Es wurden nunmehr die Intensitäten berechnet für $m = 0,080$, jedoch mit variablem p . Tab. IX und X zeigen die Ergebnisse. Aus den Intensitäten der Einzelreflexe kann keine Aussage mit Bestimmtheit gemacht werden, da die Intensitäten der Reflexe in nicht einfach zu überblickender Weise von Kristallform und Absorption beeinflußt werden. Denn es stehen hier nicht, wie bei der Berechnung von m Reflexpaare zur Verfügung, bei welchen derartige Einflüsse als geringfügig angesprochen werden dürfen. Man muß sich daher damit begnügen, daß diese berechneten Intensitäten mit den 3 Intensitätsstufen s, m, st nicht in krassem Widerspruch stehen. Beispielsweise stimmt $p = 0,166$ sicherlich nicht, denn (213) (Tab. IX Nr. 14), (106) (Tab. IX Nr. 27) und andere Reflexe berechnen sich zur Intensität Null, während sie auf den Filmen mit mittlerer Intensität sichtbar sind. Andererseits darf, wie oben gezeigt wurde (vgl. Fig. 4), p nicht größer sein als 0,166. Folglich ist $p < 0,166$. Ebenfalls aus Fig. 4 und den beobachteten Intensitäten (Pulveraufnahmen!) von (115) und (006) folgt, daß p größer sein muß als 0,140. Wichtig für die Begrenzung nach oben sind die Linien 22 und 23 der Tab. IV u. X [(324) und (117)]. Bei $p = 0,161$ berechnet sich $I_{(324)} = 59,4$ und $I_{(117)} = 35,6$, während (324) »schwach +« und (117) »schwach bis mittel« geschätzt wurde. Da die Linien sehr nahe nebeneinander liegen, könnte der Widerspruch nur dadurch geklärt werden, daß man durch Gleit- oder Spaltungserscheinungen eine Bevorzugung der Flächen (hkl) mit $l \gg h, k$ bez. Intensität vor sich hätte. Davon ist aber nichts zu merken, z. B. reflektiert die Linie (217) (Linie 27) nur »sehr schwach«, trotzdem $I_{(217)} = 32,3$, also nahezu gleich denjenigen von (117), berechnet wird. Da bei $p > 0,161$ das Intensitätsverhältnis von (324) und (117)

noch mehr den geschätzten Intensitäten widerspricht, kann man wohl mit Sicherheit annehmen, daß

$$p < 0,161.$$

Zur Begrenzung von p nach unten sind am besten die Reflexe (213) und (124) zu verwenden. $I_{(213)}$ berechnet sich bei $p = 0,151$ zu 21,4, $I_{(124)}$ zu 18,7. (124) ist deutlich (Linie 43), wenn auch sehr schwach zu sehen, während sich (213) nur auf einer Filmseite als ganz schwache Verbreiterung der Linie 40 bemerkbar macht. Da sich für $p < 0,151$ die Intensitätsverhältnisse noch ungünstiger gestalten, kann man wohl mit Sicherheit annehmen, daß

$$p > 0,151.$$

Weiterhin kann man aus dem Umstand, daß (008), wenn auch schwach, auftritt (Tab. IX), schließen, daß

$$p \neq 0,156,$$

woraus sich für p folgende beiden Möglichkeiten ergeben:

$$\left. \begin{array}{l} 1. \quad 0,161 > p > 0,156 \\ 2. \quad 0,156 > p > 0,151 \end{array} \right\} \quad m = 0,080.$$

Es wurden nunmehr für die mittleren Werte von p , nämlich $p_1 = 0,159$ und $p_2 = 0,153$ mit $m = 0,080$ sämtliche Intensitäten berechnet und in den Tab. IX u. X zusammengestellt. Vergleich der geschätzten und berechneten Intensitäten ergibt außerordentlich gute Übereinstimmung für $p = 0,153$, weniger gute für $p = 0,159$. Insbesondere stimmt im letzteren Falle nicht das Verhältnis der Linien 8—11, sowie 22—23, während für $p = 0,153$ kein derartiger Widerspruch besteht.

Ergebnis.

Punktlage: $[m0p]$ $[m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{p}]$ $[\bar{m} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, p]$ $[\bar{m}0\bar{p}]$	
$[\bar{m}, \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}]$ $[\bar{m} + \frac{1}{2}, 0, \bar{p} + \frac{1}{2}]$ $[\bar{m} + \frac{1}{2}, 0, p + \frac{1}{2}]$ $[\bar{m}, \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2}]$	
1. $p = 0,159 \pm 0,002$	$m = 0,080 \pm 0,001$
2. $p = 0,153 \pm 0,002$	$m = 0,080 \pm 0,001$

Es kommen höchstens diese beiden Parameterkombinationen in Frage, von denen die zweite mit größter Wahrscheinlichkeit als die richtige angesehen werden darf. Die Beschreibung der Struktur erfolgt im übernächsten Kapitel.

VII. Eindeutigkeitsbeweis.

Nachdem im vorigen Abschnitt gefunden wurde, daß die in V_h^{18} einzige mögliche Punktanordnung II d (s. S. 273) nur mit den Parametern $m = 0,080$ und $p = 0,153$ (bzw. unwahrscheinlich 0,159) befriedigende Übereinstimmung von berechneten mit geschätzten Intensitäten ergibt, soll in diesem Abschnitt gezeigt werden, daß diese Punktanordnung über-

haupt die einzige mögliche, d. h. mit den Röntgenergebnissen einzig verträgliche ist.

Zu dem Beweis werden die folgenden sechs experimentellen Tatsachen benötigt (die Bedingung V ist nicht unbedingt nötig, der Beweis gestaltet sich aber durch Verwendung von V wesentlich kürzer und übersichtlicher):

- I. (100) muß zentriert sein (integrale Auswahlregel: (hkl) ist ausgelöscht, wenn $(k+l)$ ungerade),
- II. $(0kl)$ ist ausgelöscht, wenn k oder l ungerade,
- III. $(hk0)$ ist ausgelöscht, wenn h oder k ungerade,
- IV. der geometrische Anteil des Strukturfaktors ist für die Flächen (002) , (004) , (006) , (008) , $(0, 0, 10)$ nicht konstant (vgl. die Intensitätsschätzungen auf S. 274),
- V. $I_{(020)} > I_{(200)}$; $I_{(420)} > I_{(240)}$,
- VI. die Elementarzelle enthält 8 Atome.

Kristallklasse V_h .

Fig. 5 zeigt die Projektion von 8 Punkten in der Elementarzelle auf (100) . Es möge irgendein Ga -Atom auf irgendeiner senkrecht auf (100) stehenden Geraden G_1 liegen. Fig. 5 zeigt den Durchstoßpunkt, überhaupt bedeuten die Punkte in dieser und in den nächsten Figuren Durchstoßpunkte von senkrecht auf der Zeichenebene stehenden Geraden. Zu einer Geraden G_1 , auf welcher mindestens ein Punkt liegt, gehören, damit Bedingung II erfüllt ist, drei weitere Geraden G_2 , G_3 , G_4 im Abstand von $\frac{c}{2}$ bzw. $\frac{b}{2}$ (s. Fig. 5), auf welcher jeweils die gleiche Anzahl von Atomen liegt wie auf G_1 . Liegen auf G_1 zwei Punkte, so müssen auf G_2 , G_3 , G_4 ebenfalls je zwei Punkte liegen. Damit wären sämtliche Ga -Atome (Bed. VI) in der Elementarzelle untergebracht. Eine derartige Verteilung ist aber ausgeschlossen wegen Bed. IV. Es müssen also entsprechend noch Geraden G'_1 , G'_2 , G'_3 , G'_4 existieren (s. Fig. 5).

Es sind nun zwei Fälle denkbar:

1. G'_1 liegt nicht auf der Ebene, welche durch G_1 und G_2 geht (Fig. 5).
2. G'_1 liegt in der Ebene, welche durch G_1 und G_2 geht (Fig. 6).

Es soll zunächst der erste Fall diskutiert werden. Man hat folgende Unterfälle zu berücksichtigen:

- a) (Fig. 7.) G'_2 liegt auf der Ebene, die genau zwischen G_1 und G_2 liegt. Unmögliche Anordnung, denn (002) tritt auf.
- b) (Fig. 8.) G'_2 liegt auf der Ebene, die genau zwischen G_2 und G_4 liegt. Unmögliche Anordnung, denn (020) tritt auf.
- c) (Fig. 9.) G'_2 liegt auf der Ebene, die durch G_2 und G_4 geht. Unmöglich, wegen Bedingung IV.
- d) (Fig. 5.) Die Lage von G'_2 ist beliebig. Unmögliche Anordnung. Denn es läßt sich keine Spiegelebene oder Gleitspiegelebene parallel (010) oder (001) konstruieren, welche die Anordnung mit sich selbst zur Deckung bringen würde, was in den Raumgruppen V_h^n immer der Fall sein muß.

2. Fall.

Fig. 10 zeigt eine Projektion der in Fig. 6 dargestellten Elementarzelle auf (001) projiziert. Die Projektionen der Geraden G fallen je zu vieren, wie in Fig. 10 angegeben, zusammen. Analog der obigen Betrachtung müssen 8 Geraden $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3,$

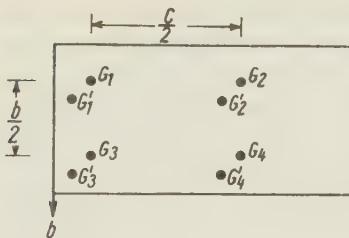


Fig. 5.

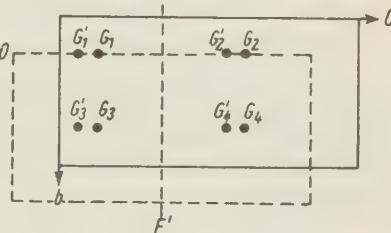


Fig. 6.

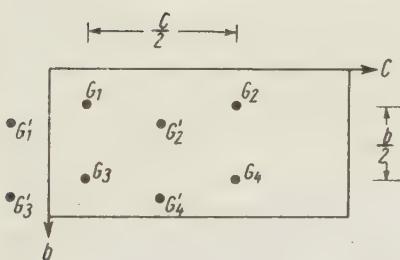


Fig. 7.

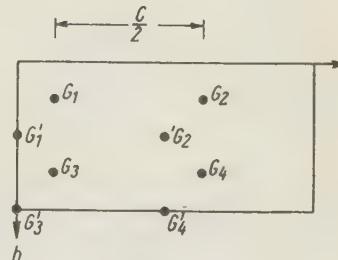


Fig. 8.

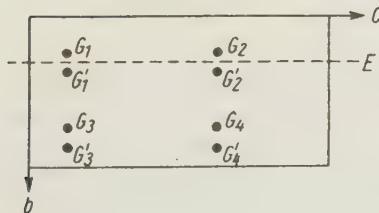


Fig. 9.

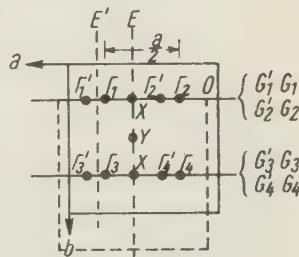


Fig. 5—10.

Fig. 10.

$\Gamma_4, \Gamma'_1, \Gamma'_2, \Gamma'_3, \Gamma'_4$ senkrecht auf (001) stehen, wobei der Abstand zwischen Γ_1 und Γ_2 gleich $\frac{a}{2}$, zwischen Γ_1 und Γ_3 gleich $\frac{b}{2}$ sein muß; auf jeder Geraden Γ muß ein Ga-Atom liegen. (Entsprechend den Bedingungen III, V und VI.) Der Fall einer speziellen Entartung der Fig. 10, bei welcher der Abstand $\Gamma'_1 - \Gamma_1$ gleich

$\frac{1}{2}a$ wird, ist unmöglich, weil (200) auftritt. Es muß folglich der allgemeine Fall der Fig. 10 vorliegen. Wegen der rhombisch holoedrischen Symmetrie muß dann die Ebene E (bzw. E' , bezüglich welcher die Diskussion genau so zu verlaufen hat wie für E) irgendeine Symmetrieebene sein.

a) $E =$ Spiegelebene. Unmögliche Anordnung. Es könnte nur Geraden G geben, auf welchen 2 Atome liegen, was oben bereits als unmöglich erwiesen wurde.

b) $E =$ Gleitspiegelebene, Gleitkomponente $= \frac{c}{2}$. Zu einem beliebigen Punkte $\llbracket G_1 \Gamma_2 \rrbracket$ gehören folgende drei anderen Punkte: $\llbracket G_2 \Gamma'_2 \rrbracket$, $\llbracket G_4 \Gamma_3 \rrbracket$, $\llbracket G_3 \Gamma'_4 \rrbracket$ (unter Berücksichtigung der Bed. I). Das Atom, das auf Γ'_1 liegen muß, ist noch nicht festgelegt. Aus Symmetriegründen ist es vollkommen gleich, ob der Schnittpunkt von Γ'_1 mit G'_1 oder mit G'_2 von einem Atom besetzt sein soll. Nimmt man nun an, in $\llbracket G'_1 \Gamma'_1 \rrbracket$ liegt ein Atom, so ist die Lage der letztlichen drei festgelegt und man erhält folgende Punktanordnung:

$\llbracket G_1 \Gamma_1 \rrbracket$	$\frac{1}{2} + m, 0, \frac{1}{2} - p$	$\frac{1}{2} + m, 0, \frac{1}{2} - p$	$M, 0, P$
$\llbracket G_2 \Gamma'_2 \rrbracket$	$\frac{1}{2} - m, 0, \bar{p}$	$\frac{1}{2} - m, 0, \frac{1}{2} - p$	$\frac{1}{2} - M, 0, \frac{1}{2} + P$
$\llbracket G_4 \Gamma_3 \rrbracket$	$\frac{1}{2} + m, \frac{1}{2}, \bar{p}$	$\frac{1}{2} + m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p$	$M, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + P$
$\llbracket G_3 \Gamma'_4 \rrbracket$	$\frac{1}{2} - m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p$	$\frac{1}{2} - m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p$	$\frac{1}{2} - M, \frac{1}{2}, P$
$\llbracket G'_1 \Gamma'_1 \rrbracket$	$\bar{m}, 0, p$	$\frac{3}{4} - m, 0, \frac{1}{4} + p$	$\bar{M}, 0, \bar{P}$
$\llbracket G'_2 \Gamma'_2 \rrbracket$	$m, 0, \frac{1}{2} + p$	$\frac{3}{4} + m, 0, \frac{1}{4} + p$	$\frac{1}{2} + M, 0, \frac{1}{2} - P$
$\llbracket G'_4 \Gamma'_3 \rrbracket$	$\bar{m}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + p$	$\frac{3}{4} - m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + p$	$\bar{M}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - P$
$\llbracket G'_3 \Gamma'_4 \rrbracket$	$m, \frac{1}{2}, p$	$\frac{3}{4} + m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + p$	$\frac{1}{2} + M, \frac{1}{2}, \bar{P}$

Bezogen auf die durch gestrichelte Linien in den Fig. 16 und 10 angedeutete Nullpunktswahl ergeben sich für die Punkte die in der zweiten Spalte angegebenen Koordinatenwerte. Eine weitere Transformation bezieht die Punkte auf ein Symmetriezentrum als Nullpunkt; die entsprechenden Koordinaten finden sich in der dritten Spalte. Setzt man sodann $\frac{1}{4} - p = P$ und $\frac{1}{4} + m = M$, so erhält man die vierte Spalte, 8 Punktkoordinaten, die mit II d der S. 273, der gefundenen Galliumstruktur, identisch sind.

c) $E =$ Gleitspielebene, Gleitkomponente $= \frac{b}{2}$. Dieser Fall führt zu einer mit b) identischen Anordnung.

d) $E =$ Gleitspielebene, Gleitkomponente $= \frac{b+c}{2}$. Dieser Fall erzeugt zu jedem Punkt auf einer Geraden G einen zweiten Punkt auf derselben Geraden (Bed. I!), was, wie oben gezeigt wurde, eine unmögliche Anordnung ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß jede mit den Bed. I—VI verträgliche Punktanordnung der Symmetrie V_h mit der zweiparametrischen Punktanordnung, welche der Galliumstruktur zugrunde liegt, identisch ist.

Kristallklasse C_{2v} .

Um den Beweis für C_{2v} durchzuführen, ist es zweckmäßig, zunächst zu zeigen, daß die Verteilung der G -Geraden immer eine solche sein muß, wie Fig. 6 zeigt. In allen Raumgruppen C_{2v}^n muß entweder

1. parallel (001) eine Schar von Symmetrieebenen verlaufen oder
2. parallel (010) eine Schar von Symmetrieebenen verlaufen.

Die allgemeine Anordnung der Geraden G (s. Fig. 5) zeigt weder Symmetrieebenen (Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen) parallel (010) noch solche parallel (001) und kann daher auch in C_{2v} nicht realisiert sein. Es sind also in C_{2v} ebenso wie in V_h nur die speziellen Anordnungen der Figuren 6, 7, 8 und 9 denkbar, von denen alle bis auf den Fall der Fig. 6 aus den bei der Diskussion von V_h mitgeteilten Gründen ausgeschlossen werden können.

Die Verteilung der Geraden G kann also nur eine solche sein, wie Fig. 6 zeigt. Nach dieser Feststellung ist nun zu untersuchen, welche Anordnungen in der Symmetrieklasse C_{2v} mit den Bed. I—VI weiterhin verträglich sind.

1. Die Digyre sei die c -Achse. Dann ist nur die bei der Untersuchung von V_h unter 2. abgeleitete Anordnung möglich, da E (s. Fig. 10) wie oben eine Symmetrieebene sein muß.

2. Die Digyre sei die b -Achse. Dann ist ebenfalls nur die eben abgeleitete Anordnung möglich, da wiederum E (s. Fig. 10) eine Symmetrieebene sein muß.

3. Die Digyre sei die a -Achse. Es müßte dann E' der Fig. 6 eine Symmetrieebene sein.

a) $E' = \text{Spiegelebene}$ (Fig. 6). Es gehört dann zum Punkt $\llbracket G_1 \Gamma_1 \rrbracket$ (s. Fig. 6 und 10) der Punkt $\llbracket G'_2 \Gamma_1 \rrbracket$, somit würden auf Γ_1 zwei Punkte liegen, was, wie oben bereits gezeigt wurde, unmöglich ist (wegen Bed. III und V).

b) $E' = \text{Gleitspiegelebene}$, Gleitkomponente $= \frac{a}{2}$ (Fig. 6). Zu einem Punkt $\llbracket G_1 \Gamma_1 \rrbracket$ gehört dann

$$\llbracket G_1 \Gamma_1 \rrbracket \llbracket G'_2 \Gamma_2 \rrbracket \llbracket G_4 \Gamma_3 \rrbracket \llbracket G'_3 \Gamma_4 \rrbracket.$$

Je nachdem, wo man die Lage des fünften Punktes annimmt, ergeben sich im ganzen 4 verschiedene Fälle. Es kommen also noch folgende 4 Punkte hinzu.

α	β	γ	δ
$\llbracket G'_1 \Gamma_1 \rrbracket$	$\llbracket G'_1 \Gamma'_2 \rrbracket$	$\llbracket G'_1 \Gamma'_1 \rrbracket$	$\llbracket G'_1 \Gamma'_2 \rrbracket$
		$\llbracket G'_2 \Gamma'_1 \rrbracket$	$\llbracket G'_2 \Gamma'_1 \rrbracket$
		$\llbracket G'_4 \Gamma'_3 \rrbracket$	$\llbracket G'_4 \Gamma'_4 \rrbracket$
		$\llbracket G'_3 \Gamma'_4 \rrbracket$	$\llbracket G'_3 \Gamma'_3 \rrbracket$

Die Fälle α und β scheiden für die weitere Diskussion schon deswegen als unmöglich aus, weil bei ihnen auf Γ_1 bzw. Γ_2 je 2 Punkte liegen würden, was, wie oben bereits gezeigt wurde, unmöglich ist. Fall γ ist mit der bereits auf S. 288 transformierten Punktlage, folglich auch mit IIId (s. S. 273) der Galliumstruktur, identisch. Fall δ kann aus Symmetriegründen in ähnlicher Weise wie γ derart transformiert werden, daß die Punktlage mit IIId (S. 273) identisch wird.

c) $E' = \text{Gleitspiegelebene}$, Gleitkomponente $= \frac{b}{2}$. Zu dem Punkt $\llbracket G_1 \Gamma_1 \rrbracket$ würde wegen der Spiegelung der Punkt $\llbracket G'_4 \Gamma_3 \rrbracket$ gehören und wegen Bed. I $\llbracket G_4 \Gamma_3 \rrbracket$. Auf Γ_3 würden also 2 Punkte liegen, was, wie oben bereits gezeigt wurde, verboten ist.

d) $E' = \text{Gleitspiegelebene}$, Gleitkomponente $= \frac{a+b}{2}$. Zu einem Punkt $\llbracket G_1 \Gamma_1 \rrbracket$ gehört dann

$$\llbracket G_1 \Gamma_1 \rrbracket \llbracket G'_4 \Gamma_4 \rrbracket \llbracket G_4 \Gamma_3 \rrbracket \llbracket G'_1 \Gamma_2 \rrbracket.$$

Je nachdem, wo man die Lage des fünften Punktes annimmt, ergeben sich im ganzen 4 verschiedene Fälle. Es kommen also noch folgende 4 Punkte hinzu:

α	β	γ	δ
$\llbracket G'_2 \Gamma_1 \rrbracket$	$\llbracket G'_2 \Gamma_2 \rrbracket$	$\llbracket G'_2 \Gamma'_1 \rrbracket$	$\llbracket G'_2 \Gamma'_2 \rrbracket$
		$\llbracket G'_3 \Gamma'_4 \rrbracket$	$\llbracket G'_3 \Gamma'_3 \rrbracket$
		$\llbracket G'_3 \Gamma'_3 \rrbracket$	$\llbracket G'_3 \Gamma'_4 \rrbracket$
		$\llbracket G_2 \Gamma'_1 \rrbracket$	$\llbracket G_2 \Gamma'_1 \rrbracket$

Die Fälle α und β scheiden für die weitere Diskussion schon deswegen aus, weil bei ihnen auf Γ_1 bzw. Γ_2 je 2 Punkte liegen würden, was, wie oben bereits gezeigt wurde, unmöglich ist. Fall γ ist, wie folgende Transformationen zeigen, mit II d (S. 273) der Galliumstruktur, identisch. Fall δ kann aus Symmetriegründen in ähnlicher Weise wie γ derart transformiert werden, daß die Punktlagen mit II d (S. 273) identisch sind.

$\llbracket G_1 \Gamma_1 \rrbracket$	$\frac{1}{2} + m, 0, \frac{1}{2} - p$	$\frac{1}{2} + m, 0, \frac{1}{2} - p$	$M, 0, P$
$\llbracket G'_4 \Gamma_4 \rrbracket$	$m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + p$	$\frac{3}{4} + m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + p$	$\frac{1}{2} + M, \frac{1}{2}, \bar{P}$
$\llbracket G'_4 \Gamma_3 \rrbracket$	$\frac{1}{2} + m, \frac{1}{2}, \bar{p}$	$\frac{1}{2} + m, \frac{1}{2}, \bar{p}$	$M, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + P$
$\llbracket G'_1 \Gamma_2 \rrbracket$	$m, 0, p$	$\frac{3}{4} + m, 0, p$	$\frac{1}{2} + M, 0, \frac{1}{2} - P$
$\llbracket G'_2 \Gamma'_1 \rrbracket$	$\bar{m}, 0, \frac{1}{2} + p$	$\frac{3}{4} - m, 0, \frac{1}{2} + p$	$\bar{M}, 0, \bar{P}$
$\llbracket G'_3 \Gamma'_4 \rrbracket$	$\frac{1}{2} - m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p$	$\frac{1}{2} - m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p$	$\frac{1}{2} - M, \frac{1}{2}, P$
$\llbracket G'_3 \Gamma'_3 \rrbracket$	$\bar{m}, \frac{1}{2}, p$	$\frac{3}{4} - m, \frac{1}{2}, p$	$\bar{M}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - P$
$\llbracket G_2 \Gamma'_2 \rrbracket$	$\frac{1}{2} - m, 0, \bar{p}$	$\frac{1}{2} - m, 0, \bar{p}$	$\frac{1}{2} - M, 0, \frac{1}{2} + P$

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß jede mit den Bed. I—VI verträgliche Punktanordnung der Symmetrie C_{2v} mit der zweiparametrischen Punktanordnung II d, S. 273, welche der Galliumstruktur zugrunde liegt, identisch ist.

Kristallklasse V.

Um den Beweis für V durchzuführen, ist es zweckmäßig, zunächst zu zeigen, daß die Verteilung der G -Geraden immer eine solche sein muß, wie Fig. 6 zeigt. In den Raumgruppen von V muß immer eine Schar von Digyren parallel der a -Achse verlaufen. Von den verschiedenen speziell entarteten Fällen der Fig. 7, 8, 9 konnte bereits bei der Diskussion von V_h und C_{2v} gezeigt werden, daß sie unmöglich sind. Bleibt nur noch der allgemeine Fall der Fig. 5 zu diskutieren. Für diese Diskussion soll folgende Symbolik eingeführt werden: $G(m)$ bedeutet ein Punkt auf der Geraden G mit der Koordinate m in Richtung der a -Achse.

Demnach gehört zu einem Punkt $G_1(m)$ wegen Bed. I der Punkt $G_4(m)$, s. Fig. 5. Da die Digyren, wie leicht aus Fig. 5 zu erschen, nur so liegen können, daß sie ein G_n in ein G'_n überführen, gehört zu $G_n(m)$ weiterhin ein Punkt $G'_n(m)$, wenn 1. die Digyre eine zweizählige Drehungsachse ist, ein Punkt $G'_n(m + \frac{1}{2})$, wenn 2. die Digyre eine zweizählige Schraubenachse ist. Welcher Wert (1, 2, 3 oder 4) für den Index n gewählt wird, ist aus Symmetriegründen gleichgültig.

1. Die Digyre sei eine zweizählige Drehungsachse. Es gehören dann zu $G_1(m)$ die Punkte $G_4(m)$, $G'_1(m)$ und zu letzteren wiederum wegen Bed. I der Punkt

$G'_4(m)$. Zu diesen 4 Punkten gehören wegen Bed. III (vgl. dazu die obigen Ausführungen über die Anordnung von den Γ -Geraden) 4 weitere Punkte $G_2(m + \frac{1}{2})$, $G_3(m + \frac{1}{2})$, $G'_2(m + \frac{1}{2})$, $G'_3(m + \frac{1}{2})$. Das würde aber bedeuten, daß die Intensität für (200) den maximalen Wert haben würde, daß hingegen die Intensität von (020) entsprechend der (s. Fig. 5) gegenüber der G_1 - G_2 -Ebene um n verschobenen G'_1 - G'_2 -Ebene geschwächt erscheinen müßte, was dem Experiment (Bed. V) widerspricht.

2. Die Dipyre sei eine zweizählige Schraubenachse, dann gehören zu $G_1(m)$ die Punkte $G_4(m)$, $G'_1(m + \frac{1}{2})$, $G'_4(m + \frac{1}{2})$ und zu diesen 4 Punkten wegen Bed. III 2 Punkte mit den Koordinaten $(m + \frac{1}{2})$ in Richtung der a -Achse und 2 Punkte mit den Koordinaten m . Aus gleichem Grunde wie im ersten Fall ist diese Anordnung unmöglich. Sie widerspricht der Bed. V.

Damit ist gezeigt worden, daß auch in den Raumsystemen der Klasse V die Geraden eine Verteilung haben müssen, wie sie Fig. 6 zeigt.

Es ist nun zu untersuchen, welche Anordnungen in der Symmetrieklasse V mit den Bed. I—VI weiterhin verträglich sind.

Wenn die Symmetrie V vorliegt, muß durch X oder Y (s. Fig. 10) eine Dipyre gehen.

1. $X =$ Drehachsachse.

Der Fall ist unmöglich, da sonst auf einem Teil der G -Geraden je zwei Punkte liegen würden, auf anderen hingegen keiner.

2. $X =$ Schraubenachse.

Dieser Fall führt auf die gleichen Punktanordnungen, wie wenn E eine Gleitspielebene ist mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$, führt also auf die bereits auf S. 288 beschriebenen Punktanordnungen.

3. $Y =$ Drehachsachse.

Dieser Fall ist äquivalent dem Fall, daß E eine Gleitspielebene mit der Komponente $\frac{b}{2}$ ist. Dieser Fall wurde auf S. 288 behandelt.

4. $Y =$ Schraubenachse.

Dieser Fall ist äquivalent dem Fall, daß E eine Gleitspielebene mit der Komponente $\frac{b+c}{2}$ ist. Dieser Fall wurde auf S. 288 behandelt.

Damit ist gezeigt, daß auch in der Klasse V keine anderen als die bereits gefundenen Punktanordnungen möglich sind.

Das Ergebnis dieser Mehrdeutigkeitsuntersuchung läßt sich somit folgendermaßen zusammenfassen:

Die acht Galliumatome können sich nur in einer Punktlage

$$[m0p] [m+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{p}] [\bar{m}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, p] [\bar{m}0\bar{p}]$$

$$[m, \frac{1}{2}, p+\frac{1}{2}] [m+\frac{1}{2}, 0, \bar{p}+\frac{1}{2}] [\bar{m}+\frac{1}{2}, 0, p+\frac{1}{2}] [\bar{m}, \frac{1}{2}, \bar{p}+\frac{1}{2}]$$

befinden. Da im vorigen Abschnitt eindeutig $m = 0,080 \pm 0,001$ und $p = 0,453$ (bzw. sehr unwahrscheinlich $0,459$) $\pm 0,002$ bestimmt werden konnte, kann die Galliumstruktur als eindeutig bestimmt angesehen

werden. Mehrdeutig ist die Raumgruppenwahl. Als wahrscheinlichste wird V_h^{18} mit der Symmetrie der Galliumatome $=C_s$ angenommen.

Es wurde oben auf S. 277 anläßlich der Intensitätsdiskussion darauf aufmerksam gemacht, daß die Intensität von (002) im Vergleich zu der von (004) etwas zu gering ist. Im Verlauf der Intensitätsdiskussion konnte sodann gezeigt werden, daß, falls die Ga-Atome die Punktlage II d (S. 273) einnehmen, nur die oben bestimmten Parameterwerte in Frage kommen können. In diesem Abschnitt wurde nunmehr festgestellt, daß die Ga-Atome die Punktlage II d, S. 273, besetzen müssen, mithin muß die zu geringe Intensität von (002) besonders erklärt werden. Der Grund liegt nun darin, daß (002) bei einem nur sehr geringen Glanzwinkel reflektiert, so daß die Intensität der reflektierten Strahlung durch Absorptionseffekte gegenüber der Intensität von (004) geschwächt erscheinen kann. (Vgl. darüber W. L. Bragg und J. West (10)).

VIII. Topologische Beschreibung der gefundenen Struktur.

Für die Beschreibung der Struktur werden die Parameterwerte $m = 0,080$ und $p = 0,453$ als richtig angenommen. Es findet sich jedoch weiter unten auch noch eine Berechnung der Abstände für den Wert $p = 0,459$, welcher aber, wie oben betont, als sehr unwahrscheinlich angesehen werden muß. Eine Projektion auf (100) zeigt Fig. 11. Man erkennt deutlich netzartige Zusammenhänge von 6-Ringen. Die Ringe liegen jedoch nicht in einer Ebene, sondern sind etwas gewinkelt, wie aus den den Punkten beigeschriebenen m -Koordinaten hervorgeht. Der ungefähre in der Null-Ebene liegende Zusammenhang ist durch Zeichnung der

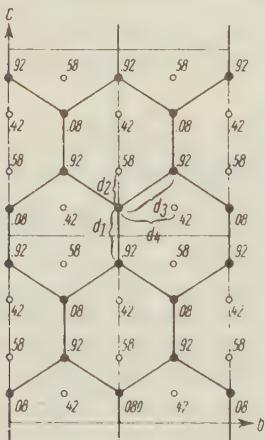


Fig. 11.

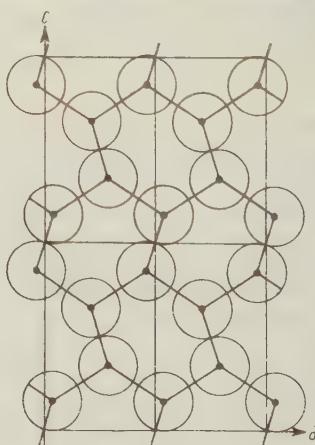


Fig. 12.

Fig. 11. Projektion von 4 Elementarzellen auf (100). Die den Punkten beigeschriebenen Zahlen geben die m -Koordinate an.

Fig. 12. Projektion auf (010).

kürzesten Bindungsrichtungen hervorgehoben. In der Höhe $\frac{a}{2}$ befindet sich ein identischer Zusammenhang, jedoch um eine halbe Translationsperiode in Richtung der *c*-Achse verschoben. Der pseudotetragonale Charakter des Galliums gibt sich nun dadurch in der Punktanordnung besonders deutlich zu erkennen, daß auch senkrecht zur Zeichenebene netzartige Zusammenhänge aus 6-Ringen bestehen, wie es von Fig. 12, welche eine Projektion auf (010) darstellt, gezeigt wird.

Man kann also die Struktur auffassen als sich senkrecht durchdringende netzartige Zusammenhänge aus 6-Ringen. Eine Idealisierung dieses Zusammenhangs würde tetragonal werden, indem senkrecht aufeinander Netzebenen stehen würden, die aus regulären 6-Ecken zusammengesetzt sind. Ein derartiger Bauzusammenhang würde 5-Koordination haben, Fig. 1 b zeigt ihn. Das ideale Achsenverhältnis müßte dann 1,63 sein, und es ist von Interesse, daß das Achsenverhältnis des Galliums = 1,70 nur wenig vom idealen Wert abweicht. Durch die Winkelung der 6-Ringe in (100) (s. Fig. 11) wird eine Verzerrung des Zusammenhangs in (010) (s. Fig. 12) bedingt, jedoch ist die Verzerrung nicht so stark, daß die Ähnlichkeit mit dem Idealtypus verwischt würde. Fig. 1 zeigt die Idealstruktur und die Galliumstruktur nebeneinander. Während beim Idealtypus die Koordinationszahl 5 ist, ergibt sich für den verzerrten Typ als Koordination 7. Vielleicht läßt sich die Galliumstruktur als ein Kompromiß zwischen der Regel von Hume-Rothery (1) und dem Bestreben bester Raumerfüllung auffassen. Eine weitere Eigentümlichkeit der Struktur scheint zu sein, daß Ga_2 -Moleküle im Gitter vorliegen. Diese Moleküle liegen fast in der Richtung der *c*-Achse, der Winkel, den sie mit der *c*-Achse bilden, ist etwa 17° . Auf die morphologische Bedeutung dieses Winkels wird noch im nächsten Abschnitt hingewiesen werden. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Abstände. Die Richtungen der angeführten Abstände entnehme man der Fig. 11.

Tabelle XIII.

		$p = 0,153$	$(p = 0,159)$ sehr unwahrscheinlicher Wert (s. S. 285)
d_1	1 Nachbar im Abstand	2,45 Å	(2,54 Å)
d_2	2 " " "	2,70	(2,65)
d_3	2 " " "	2,79	(2,74)
d_4	2 " " "	2,73	(2,73)

Die nächstfolgenden Nachbarn haben dann Abstände von 3,72, 3,95, 4,01 usw.

Es ist vielleicht von Interesse, noch auf einen Zusammenhang hinzuweisen, der zwischen der Galliumstruktur und der Struktur des $MoSi_2$ (Zachariasen (12)) besteht. Fig. 1c zeigt die letztere und man erkennt, daß das *Si* den Bauzusammenhang der idealen Galliumstruktur hat, während die *Mo*-Atome in den Lücken sitzen. Es wäre denkbar, evtl. Galliumlegierungen der Zusammensetzung Ga_xX herzustellen, in welchen das Gallium den idealen Zusammenhang mit der Koordinationszahl 5 haben würde. Untersuchungen darüber werden begonnen.

Es sei jetzt noch kurz auf den Unterschied der neu bestimmten Galliumstruktur gegenüber der von F. M. Jaeger (2) bestimmten eingegangen. Fig. 13 zeigt die der Jaegerschen Arbeit entnommene Projektion auf (001). Fig. 14 eine entsprechende Projektion der neubestimm-

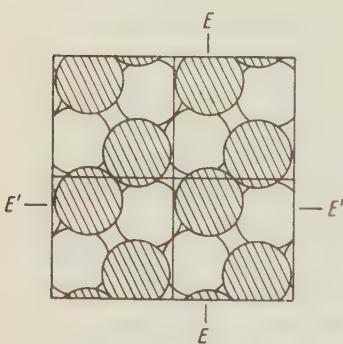


Fig. 13.

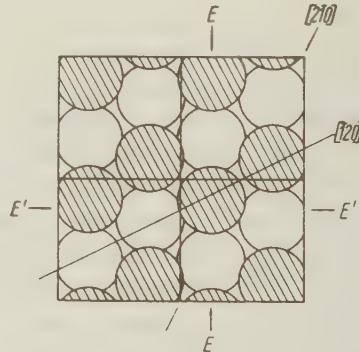


Fig. 14.

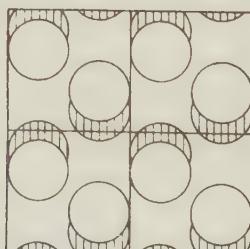


Fig. 15.

Fig. 13. Projektion der Struktur von Jaeger auf (001).

Fig. 14. Zum Vergleich mit Fig. 13: Projektion der neuen *Ga*-Struktur auf (001). Die leeren Kreise liegen in der Höhe $p c$, die schraffierten in $(\frac{1}{2} - p)c$; $p = 0,453$.

Fig. 15. Projektion auf (001). Die schraffierten Kreise liegen in der Höhe $(\frac{1}{2} - p)c$, die leeren Kreise in $(\frac{1}{2} + p)c$; $p = 0,453$.

ten Struktur. Der Hauptunterschied liegt wohl abgesehen von der rhombischen Symmetrie (statt tetragonal) darin, daß die aus 6-Ringen bestehenden Ebenen E und E' in der Jaegerschen Struktur beide gewinkelt sind, in der neuen Struktur nur E' gewinkelt, und zwar stärker, E hingegen ungewinkelt und eine Symmetrieebene. Weiterhin liegen bei der Jaegerschen Struktur Ga_2 -Moleküle in (001), in Richtung einer der tetragonalen Nebenachsen, während sie bei der neuen Struktur ungefähr parallel der c -Achse, der pseudotetragonale Hauptachse, liegen (vgl. Fig. 12 u. 15). Während nach der Jaegerschen Struktur Schichten der in Fig. 13 u. 14 dargestellten Art ausgezeichnet erschienen (Hume-Rothery (1)), ist eine derartige Interpretation der Galliumstruktur nach der neuen Bestimmung unhaltbar. Faßt man die Ga_2 -Moleküle als Baueinheit auf, so bilden die Schwerpunkte Netze nach (001). Eine derartige Schicht aus Ga_2 -Molekülen zeigt Fig. 15.

Als sehr sonderbar fällt auf, daß trotz des doch sehr verschiedenen Aufbaues der 6-Ring-Ebenen parallel von (100) und (010) eine so vollkommene (jedenfalls, soweit durch Messung der Filme erfaßbar) Gleichheit der Identitätsabstände $T_{[100]}$ und $T_{[010]}$ vorliegt. Ob und wie stark sich die Identitätsabstände bzw. die Struktur mit der Temperatur ändern, soll in Kürze näher untersucht werden.

IX. Beziehungen zwischen Struktur und Morphologie.

Von den Beziehungen, die zwischen der gefundenen Struktur und den Eigenschaften des Galliums bestehen, sei hier nun kurz der Zusammenhang zwischen innerem und äußerem Bau der Kristalle behandelt.

Es wurden folgende Flächen beobachtet (s. S. 260), geordnet nach der Wichtigkeit: {111}, {001}, {211}, {010}. Daß diese Indizierung bezogen auf die im obigen angenommene pseudotetragonale Aufstellung, bei welcher also (100) die zentrierte Fläche ist, stimmt, wurde durch Drehaufnahmen um [100] und [010] an drei Kristallen (dieselben, welche oben S. 260 für die goniometrische Vermessung dienten) festgestellt. Wie bereits auf S. 257 bemerkt, haben die Drehaufnahmen um [100] und [010] zwar gleichen Identitätsabstand der Schichtlinien, aber verschiedene Stärke der Intensitäten der Reflexe, bzw. bei Aufnahmen um [100] fehlen Reflexe, die auf den Aufnahmen um [010] auftreten. Es wurden nun von drei Kristallen, die morphologisch deutlich nur rhombische Symmetrie aufwiesen, Drehaufnahmen um diese Achsen hergestellt. Alle Kristalle zeigten die gleiche Orientierung ihrer Flächenausbildung zu den strukturellen Achsen, so daß man wohl die Indizierung der auftretenden Formen als für das Gallium charakteristisch ansehen darf.

Am auffälligsten ist, daß von den pseudotetragonalen Prismenflächen nur $\{010\}$ auftritt. Die Erscheinung ist jedoch verständlich bei Berücksichtigung der Struktur. (010) ist nämlich gerade die Ebene, in welcher die 6-Ringe nicht gewinkelt sind, sondern in einer Ebene liegen. Es ist die in Fig. 14 angedeutete Ebene E . Daß $\{001\}$ so ausgeprägt vorhanden ist, wurde bereits von Jaeger usw. auf die relativ starke Flächenbelegung von (001) zurückgeführt. Eine systematische Untersuchung der Beziehungen zwischen Struktur, stärksten Bindungsrichtungen, Flächenbelegung und Morphologie würde den dieser Arbeit bemessenen Raum stark überschreiten, es soll daher hier zunächst nur gezeigt werden, daß die weiterhin auftretenden Flächen $\{111\}$, $\{211\}$ eher für als gegen die Struktur sprechen. Eine Erklärung für $\{111\}$ soll nicht extra gegeben werden, da man für das Auftreten der Einheitsfläche wohl immer plausible Gründe wird angeben können. Bemerkenswert hingegen ist der Umstand, daß $\{211\}$ auftritt, $\{121\}$ hingegen nicht. (211) bildet mit $(2\bar{1}\bar{1})$ die Kante $[\bar{1}20]$ (s. Fig. 14). Diese Kantenrichtung weist im Gegensatz zu $[2\bar{1}0]$, der Zone von (121) und $(1\bar{2}\bar{1})$, relativ kurze und mit der Richtung von $[\bar{1}20]$ ähnlich verlaufende Bindungsrichtungen auf. Weiterhin liegen die Achsen der Ga_2 -Moleküle fast genau in den Flächen $\{211\}$, was bei $\{121\}$ nicht der Fall wäre. ((211) bildet mit $(2\bar{1}\bar{1})$ die Zone $[10\bar{2}]$, welche mit der c -Achse einen Winkel von $16^\circ 24'$ bildet, während der Winkel zwischen Molekülachse und c -Achse $17^\circ 10'$ beträgt.) Beide Tatsachen sprechen sehr für eine Bevorzugung von $\{211\}$ gegenüber $\{121\}$.

Eine seltsame Erscheinung ist der bereits von Jaeger usw. bemerkte Umstand, daß je nach den Versuchsbedingungen entweder $\{111\}$ oder $\{001\}$ für den Habitus der Kristalle bestimmend ist. Die dort gegebene Erklärung ist vielleicht durch eine andere zu ersetzen. Man könnte vielleicht annehmen, daß mit zunehmender Unterkühlung der Ga -Schmelze sich Polymerisationserscheinungen bemerkbar machen, welche ihrerseits eine Änderung der relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Flächen bedingen würden. (Es sei zu diesem Punkt bemerkt [s. auch S. 295], daß, wenn man die kürzesten Verbindungen der Schwerpunkte von den Ga_2 -Molekülen konstruiert, sich als Bauzusammenhang ein Netz parallel der pseudotetragonalen Basis ergibt.) Jedoch könnten wohl erst systematische Untersuchungen der Kristallisationsbedingungen in diesem Punkte weiterführen.

Zusammenfassung.

Gallium kristallisiert rhombisch, pseudotetragonal. Die Translationsgruppe ist einfach flächenzentriert bei pseudotetragonaler Aufstellung

$$a = b = 4,506; c = 7,642; \frac{c}{a} = 1,697$$

mit Zentrierung von (100). Es befinden sich 8 Atome in der Elementarzelle. Die Punktkoordinaten konnten eindeutig bestimmt werden. Die *Ga*-Atome besetzen den Gitterkomplex II d, S. 273. Die Koordinaten lauten

$$\begin{aligned} & [[m \bar{0} p]] [[m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{p}]] [[\bar{m} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, p]] [[\bar{m} 0 \bar{p}]] \\ & [[m, \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}]] [[m + \frac{1}{2}, 0, \bar{p} + \frac{1}{2}]] [[\bar{m} + \frac{1}{2}, 0, p + \frac{1}{2}]] [[\bar{m}, \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2}]] \end{aligned}$$

$$m = 0,080; p = 0,153 \text{ (bzw. unwahrscheinlich 0,159).}$$

Als wahrscheinlichste Raumgruppe kann V_h^{18} angegeben werden mit der Atomsymmetrie C_s .

Eine Zeichnung der Struktur zeigt Fig. 1a. Man kann die Struktur auffassen als Deformation einer tetragonal-holoedrischen Punktanordnung mit der Koordinationszahl 5, wie sie in Fig. 1b dargestellt ist, derart, daß sich als Koordinationszahl im weiteren Sinne 7 ergibt. Im engeren Sinne hat jedes *Ga*-Atom nur einen nächsten Nachbarn, was auf Existenz von Molekülen Ga_2 schließen läßt.

Jedes *Ga* hat

einen	Nachbarn	im Abstand	2,45 Å
zwei	»	»	2,70 Å
zwei	»	»	2,73 Å
zwei	»	»	2,79 Å.

Es ergeben sich bemerkenswerte Zusammenhänge zwischen Struktur und Morphologie.

Literatur.

1. W. Hume-Rothery, a) On the Crystal Structure of the Elements of the *B*-Subgroups. Phil. Mag. (7) 9, 65. 1930; b) The Metallic State. Oxford 1931, S. 306.
2. F. M. Jaeger, P. Terpstra, H. G. K. Westenbrink, Die Kristallstruktur des metallischen Galliums. Z. Krist. 66, 195. 1928.
3. E. Brandenberger, Auswahlregeln etc. Z. Krist. 76, 1. 1931.
4. P. Niggli, Diskontinuum. Leipzig 1919.
5. R. W. G. Wyckoff, Results of the Theory etc. Washington 1931.
6. P. Niggli, Hdb. d. Experimentalphysik Z/1. Leipzig 1928.

7. E. Brandenberger, Systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln trikliner, monokliner und rhombischer Raumsysteme. Z. Krist. 68, 330. 1928.
8. K. Herrmann, Röntgenographische Auslöschungstabelle. Z. Krist. 68, 288. 1928.
9. R. W. James und G. W. Brindley, Some Numerical Values of the Atomic Scattering Factor. Z. Krist. 78, 470. 1931.
10. W. L. Bragg und J. West, A technique for the X-ray examination of crystal structures with many parameters. Z. Krist. 69, 118. 1929.
11. F. Laves, Die Bauzusammenhänge innerhalb der Kristallstrukturen. Z. Krist. 78, 202. 1930.
12. W. Zachariasen, Über die Kristallstruktur von $MoSi_2$ und WSi_2 . Z. physikal. Ch. 128, 39. 1927.

Mineralogisches Institut der Universität Göttingen.

Eingegangen den 9. August 1932.

The Crystal Structure of Cerussite.

By

M. Y. Colby and L. J. B. LaCoste, University of Texas, Austin, Texas.

(With 4 figures.)

Introduction.

Cerussite is a member of the isomorphous group of mineral carbonates known as the aragonite group and consisting of aragonite ($CaCO_3$), strontianite ($SrCO_3$), witherite ($BaCO_3$), and cerussite ($PbCO_3$). Wyckoff¹⁾ has proposed a structure for aragonite, and Zachariasen²⁾ has determined the parameters of the Sr , Ba , and Pb atoms for the remaining members of the group. A complete determination of the structures of the crystals only partially investigated has been attempted in this laboratory. It is the purpose of this paper to present the results of the investigation of the structure of cerussite, which presented some difficulty on account of the low scattering power of the C and O atoms as compared to that of the Pb atom. The results of work on the other members of the aragonite group will be included in a later report.

Unit Cell and Space Group.

The crystal used was a natural crystal about a centimeter square and a half centimeter thick. Approximate dimensions of the unit cell were obtained from six oscillation photographs. These photographs were made by oscillating each of the three principal faces 30° about two principal axes. They were interpreted by a ruler and chart method³⁾ recently devised in this laboratory. All important doubtful indices were determined definitely by oscillation photographs taken with 5° oscillation angles.

Accurate values of the dimensions of the unit cell were determined from three comparison reflection photographs using the 100 face of

1) R. W. G. Wyckoff, Am. J. Sci. 9, 145. 1925.

2) W. H. Zachariasen, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3 , Vid. Akad. Skr., p. 112, No. 4. Oslo 1928.

3) L. J. B. LaCoste, R. S. I. 3, 356. 1932.

calcite as a standard. The data from the various lines on the comparison photographs gave values for the lattice constants which in no case varied more than .3% from the mean values. The dimensions obtained for the unit cell are $a = 5.16_6 \text{ \AA}$, $b = 8.46_8 \text{ \AA}$, and $c = 6.14_6 \text{ \AA}$. These lattice constants give the axial ratio as $a:b:c = .611:1:.726$ as compared to Groth's¹⁾ values of $a:b:c = .6102:1:.723$. The lattice constants give the number of molecules per unit cell as four and the density as 6.56 gm./c.c.

The space group was obtained from the oscillation photographs. The planes giving reflections are listed in Tables I—IV. Groth²⁾ gives cerussite as holohedral orthorhombic; this limits the space group to V_h^1 to V_h^{28} . The criteria for determining orthorhombic space groups have been worked out by Wyckoff³⁾. According to these criteria, the planes found to be present on the oscillation photographs eliminate all the space groups except V_h^1 for $x = a$, b , or c , V_h^{13} for $x = b$, and V_h^{16} for $x = a$. Of these V_h^{16} for $x = a$ is the only one requiring the observed absences of $(h0l)$ if $h+l$ is odd and $(hk0)$ if k is odd. The space group was therefore taken as V_h^{16} (2*D*i—16) with $x = a$.

Determination of the Lead Parameters.

It is possible to simplify the structure factor relations for space group V_h^{16} . Taking the origin at one corner of the unit cell and using left handed coordinates gives the following structure factors.

For Special Positions ($0uv$)

- (1) h , k , and l all odd or all even $4F \cos ku \cos lv$,
- (2) $h+k$ even, $h+l$ odd, $k+l$ odd $-4F \sin ku \sin lv$,
- (3) $h+k$ odd, $h+l$ even, $k+l$ odd $i4F \cos ku \sin lv$,
- (4) $h+k$ odd, $h+l$ odd, $k+l$ even $i4F \sin ku \cos lv$.

For General Positions (xyz)

- (1) h , k , and l all odd or all even $8F \cos hx \cos ky \cos lz$,
- (2) $h+k$ even, $h+l$ odd, $k+l$ odd $-8F \cos hx \sin ky \sin lz$,
- (3) $h+k$ odd, $h+l$ even, $k+l$ odd $i8F \cos hx \cos ky \sin lz$,
- (4) $h+k$ odd, $h+l$ odd, $k+l$ even $i8F \cos hx \sin ky \cos lz$.

Data for the F curves used are given in Table V. These curves show that the CO_3 group contribution to reflections is seldom comparable with that of the Pb . Accordingly the Pb parameters were determined by assuming that all the intensity of reflections was due to the Pb . Intensities were compared by visual observation. In order to get an

1) P. Groth, Chem. Kryst., Leipzig 1908.

2) Ibid.

3) Ibid.

intensity comparison of very strong and very weak reflections, the weak reflections were given a long enough exposure to make their intensity comparable to the intensity of the stronger lines.

The lead atoms must occupy special positions because there are only four of them in a unit cell. If they are placed in centers of inversion, the observed intensities are not checked. Therefore they must occupy special positions $(0uv)$ or $(\frac{1}{2}uv)$. These positions are equivalent until other parameters have been assigned; so the positions $(0u_1v_1)$ were chosen.

The u_1 parameter was determined from the fact that reflections from planes of the type (hkl) where $h + l$ is odd are absent except for a few weak reflections that are due to the CO_3 groups. This type of absence requires u_1 to be 0° or 180° . Since these two parameters are equivalent until others have been assigned, u_1 was taken as 0° . The v_1 parameter was obtained from a comparison of the intensities of reflections from the planes $(00l)$ and $(02l)$ and also from the observed absences of reflections from planes of the types (odd odd 3) and (even odd 6). These facts require that v_1 have one of the values 30° , 150° , 210° , or 330° . Since all of these parameters are equivalent until others have been assigned, v_1 was chosen as 150° . The above parameters obtained for the Pb atoms agree with those given by Zachariasen¹⁾.

Determination of the CO_3 Parameters.

If the u_1 parameter of the Pb atoms were exactly zero, the intensities of reflections from planes of the type (hkl) when $h + l$ is odd would be due entirely to the CO_3 group. A tabulation of the intensities of some of the reflections from this type of planes is given in Table IV. A calculation of the Pb contribution to the reflections in this table on the assumption that u_1 is small does not check the observed intensities. Therefore the CO_3 contribution to these reflections is appreciable, and they may be used in determining the CO_3 parameters.

It should be noted in placing the CO_3 groups that the C atoms and at least four O atoms must be placed in special positions. The fact that the CO_3 group is an equilateral triangle with the C atom at the center makes it unlikely that either the C atoms or any of the O atoms be at centers of inversion because this would make the $O-O$ distance in different CO_3 groups 2.58 \AA or less while a calculation by Zachariasen's²⁾ method of the minimum $O-O$ distance in different CO_3 groups gives³⁾ 3.10 \AA .

1) Ibid. 2) W. H. Zachariasen, Z. Krist. 80, 437. 1934.

3) This value may be slightly in error because the calculation involves a Pb^{++} ion, which does not have an inert gas shell. Zachariasen's method applies only to ions having inert gas shells.

Special positions ($0uv$) or ($\frac{1}{2}uv$) are therefore very probable. These two sets of coordinates are equivalent until other coordinates are chosen; therefore ($0u_2v_2$) were chosen for the C atoms, and ($0u_3v_3$) were chosen for four O_I atoms. The $O-O$ distance in the CO_3 group was taken as 2.43 Å as determined by Wyckoff¹⁾ for calcite.

Since the atoms in the CO_3 group are fairly close together, the group will act as a unit concentrated at the C atom for reflections from planes having small indices. Of this type of reflections, the very low intensity of the (011) yields important information. The calculated CO_3 contribution to it is large compared to the CO_3 contribution to other reflections in Table IV unless either u_2 is near 0° or 180° or v_2 is near 90° or 270° . If it were assumed that u_2 and v_2 were not near the above mentioned values, it would follow from the low observed intensity of the (011) reflection that the Pb contribution to this reflection would be large compared to the CO_3 contribution to other reflections in Table IV. But since the u_1 parameter for Pb is known to be small, the Pb contributions to other reflections in Table IV can be compared with the contribution to the (011) reflection. A comparison shows that the greater part of the intensity of most of these reflections would be due to Pb , and therefore a qualitative agreement between observed intensities and calculated Pb contributions would be expected. Since this agreement does not exist, one of the above parameters is indicated. The possibility of the u_2 parameter being near 0° or 180° is eliminated by the high observed intensity of the reflection from the (013) plane. The Pb contribution to this reflection is negligible because the v_1 parameter for Pb is 150° . The 90° parameter is eliminated by the fact that it makes the $Pb-O$ distance 1.82 Å or less while the minimum $Pb''-O'$ distance obtained by Dickinson and Friauf²⁾ in their structure for PbO was 2.33 Å; that obtained by Levi and Natta³⁾ in their structure for PbO was 2.51 Å for a co-ordination number of 6; and that obtained by Vegard⁴⁾ in his structure for $Pb(NO_3)_2$ was 2.805 Å for a coordination number of 12. The above considerations indicate that the v_2 parameter of the C atoms is 270° .

The optical properties of cerussite⁵⁾ predict that the plane of the CO_3

1) R. W. G. Wyckoff, Am. J. Sci. **50**, 317. 1920.

2) R. G. Dickinson and J. B. Friauf, J. Am. chem. Soc. **46**, 2457—2462. 1924.

3) G. R. Levi and E. G. Natta, Nuovo Cimento **3**, H. 3. 1926.

4) L. Vegard, Vid. Selsk. Skrift, I. Mat.-Nat. Klasse. Kristiania 1923, Nr. 3, Z. Physik **9**, 395—410. 1922.

5) W. A. Wooster, Z. Krist. **80**, 495—503. 1931.

group is parallel to the *c*-face. This requires that eight O_{II} atoms occupy general positions (xyz). Furthermore, if all the O atoms were placed in special positions ($0uv$) and the v_2 parameter were taken as 270° as previously determined, it would follow that the $O-O$ distance in different CO_3 groups would be as small as 2.36 \AA while Zachariasen's method of calculation gives 3.40 \AA as the minimum value for this distance. Therefore, eight O_{II} atoms were placed in general positions (xyz).

As previously mentioned, the optical properties of cerussite predict that the CO_3 group be parallel to the *c*-face. Further evidence of this is furnished by the fact that with the previously assigned parameters, the $O-O$ distance in different CO_3 groups will be less than the calculated minimum unless the plane of the CO_3 group be within about 2° of the plane of the *c*-face. The high intensity of the reflection from the (013) plane as compared to that from the (011) plane is additional evidence. Placing the CO_3 group parallel to the *c*-face gives $u_2 = u_3 = y$. These three equal parameters were determined approximately from a comparison of the intensities of the (013) and (033) reflections. According to the previously determined Pb parameters, the Pb contributions to these reflections should be unobservable because u_1 is nearly zero and because v_1 is nearly 150° . The much greater intensity of the (013) reflection can therefore be explained only by taking $u_2 = u_3 = y = 60^\circ \pm 5^\circ$.

The high intensity of the (044) reflection as compared to that of the (140) is explained by the addition of Pb and CO_3 contributions in one case and the subtraction in the other. A sign can therefore be given to the Pb parameter u_1 , and a check can be made on its value.

The only remaining question is whether v_3 is greater or less than z . If v_3 is taken less than z , the $Pb-O$ distance will be about 1.90 \AA , which is appreciably less than the $Pb-O$ distances found by Dickinson and Friauf¹, Levi and Natta², and Vegard³. The v_3 parameter was accordingly taken greater than z ; this determines the position of the CO_3 triangle.

Slight changes were made in the parameters to improve the agreement with the X-ray data. The u_2 ($= u_3 = y$) parameter was taken as 55° rather than 65° in order to make the $Pb-O$ distances more uniform. A comparison of the observed and calculated intensities is given in Tables I-IV, and the parameters are given in Table VI.

¹ R. G. Dickinson and J. B. Friauf, *l. c.*

² G. R. Levi and E. G. Natta, *l. c.*

³ L. Vegard, *l. c.*

Table I. Intensity check of reflections used to determine
Pb Parameters.
 Reflections from *A*-face.

Left Handed Indices	Sin θ	Intensity		Left Handed Indices	Sin θ	Intensity	
		Calc. ¹⁾	Obs.			Calc. ¹⁾	Obs.
101	.081	130	s —	531	.385	30	w
200	.138	410	s +	523	.386	50	m
202	.160	420	s	327	.393	40	w
220	.177	270	s	452	.402	30	w +
301	.210	50	m	505	.403	40	w
303	.240	130	s —	426	.407	40	m —
313	.246	2	nil	600	.410	40	m —
331	.269	100	s —	602	.418	10	w —
400	.276	130	s	612	.422	30	w +
402	.287	20	w +	620	.426	30	w +
412	.293	70	m	614	.452	20	w
420	.295	80	s —	517	.460	10	w
315	.306	60	m +	616	.480	0	nil
252	.327	50	m	711	.489	20	w
414	.334	50	m	703	.496	20	w
511	.355	40	m —	743	.496	4	nil
424	.362	20	w +	537	.504	5	w —
503	.366	60	m	626	.507	20	w
513	.368	1	nil	723	.524	20	w
416	.374	1	nil	745	.530	40	w

Table II. Intensity check of reflections used to determine
Pb Paramerts.
 Reflections from *B*-face.

Left Handed Indices	Sin θ	Intensity		Left Handed Indices	Sin θ	Intensity	
		Calc. ²⁾	Obs.			Calc. ²⁾	Obs.
002	.082	121	s	405	.219	42	m
042	.098	230	s +	313	.246	2	nil
103	.142	135	s +	006	.250	72	s —
004	.165	68	s —	016	.257	3	hil
044	.173	120	s +	143	.265	62	m +
024	.199	49	m	026	.270	58	m
133	.214	1	nil	135	.274	53	m
204	.216	42	m —	206	.287	47	s —

1) Calculated intensity was taken as $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F^2$ because *a*-face was ground.

2) Calculated intensity was taken as $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F$ because *b*-face was natural.

Table II (continuation).

Left Handed Indices	Sin θ	Intensity		Left Handed Indices	Sin θ	Intensity	
		Calc. ¹⁾	Obs.			Calc. ¹⁾	Obs.
216	.288	2	nil	109	.381	30	m—
107	.297	23	w	426	.391	28	m—
117	.299	42	m—	129	.392	30	m—
315	.299	43	m	157	.406	23	m—
036	.305	3	nil	0—0—10	.411	15	w
145	.311	24	m—	0—1—10	.420	21	w
414	.328	38	m—	0—2—10	.425	12	w
008	.329	23	m—	309	.430	25	w+
046	.334	38	m—	149	.436	24	m—
137	.338	33	m—	418	.438	20	w+
018	.340	30	m—	0—3—10	.442	30	w+
028	.348	17	w	329	.444	22	w
155	.352	31	m—	2—1—10	.445	19	w
208	.362	14	w	258	.451	19	w+
317	.362	28	w+	2—3—10	.464	17	w
038	.368	27	m—	1—3—11	.482	16	w
218	.368	27	w+	0—0—12	.502	17	w
416	.374	1	nil				

Table III. Intensity check of reflections used to determine
Pb Parameters.
Reflections from *C*-face.

Left Handed Indices	Sin θ	Intensity		Left Handed Indices	Sin θ	Intensity	
		Calc. ²⁾	Obs.			Calc. ²⁾	Obs.
012	.098	223	s+	331	.264	58	s—
020	.112	204	s+	135	.272	54	m+
022	.138	92	s	044	.275	29	m
220	.174	123	s	151	.288	45	m
032	.186	100	s	052	.290	45	m
133	.215	1	nil	036	.300	3	nil
040	.226	68	s	422	.300	25	m—
321	.232	38	m—	341	.304	24	m—
034	.232	55	m+	145	.308	24	m
141	.235	44	m—	127	.314	23	m—
042	.236	43	m	153	.314	0	nil
240	.263	63	s	054	.323	37	m

1) Calculated intensity was taken as $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F$ because *b*-face was natural.2) Calculated intensity was taken as $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F$ because *c*-face was natural.

Table III (continuation).

Left Handed Indices	Sin θ	Intensity		Left Handed Indices	Sin θ	Intensity	
		Calc. ¹⁾	Obs.			Calc. ¹⁾	Obs.
432	.325	36	m	072	.403	23	m—
137	.336	34	m	157	.406	23	m—
060	.338	43	m	363	.412	25	m—
161	.346	17	w	543	.421	25	m—
062	.346	16	w	173	.423	0	nil
351	.346	32	m	074	.425	23	m—
155	.352	31	m	272	.426	23	m—
442	.358	18	w +	266	.435	25	m—
163	.360	34	m—	274	.444	19	m—
260	.364	33	m	371	.445	19	m—
147	.368	17	m—	175	.447	19	m—
064	.372	16	w	080	.450	22	m—
361	.396	15	w	082	.456	10	w—
452	.396	25	m—	280	.470	20	m—
165	.398	14	w	183	.470	20	w +
171	.400	24	m—	472	.482	17	m—

Table IV. Intensity check of reflections used to determine CO_3 Parameters.

Left Handed Indices	sin θ	CO_3 Intensity Calc. ²⁾	Pb Intensity Calc. ²⁾	Total Intensity Calc. ²⁾	Observed Intensity
021	.120	+ 479	— 33	446	s +
041	.231	— 83	— 25	108	s —
061	.344	— 28	— 22	50	m—
081	.460	+ 19	— 13	6	w
0—10—1	.575	— 2	— 10	12	w +
023	.169	— 27	— 40	67	m
043	.259	+ 11	— 40	29	m—
041	.070	+ 46	— 58	12	w
031	.176	+ 4	— 50	46	m
051	.288	— 4	— 36	40	m
013	.137	+ 160	0	160	s
120	.134	+ 274	+ 56	330	s
140	.240	— 55	+ 47	8	w—
160	.352	— 16	+ 34	48	m—
033	.212	+ 22	0	22	w +

1) Calculated intensity was taken as $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F$ because c-face was natural.

2) Calculated intensity was taken as $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F$ because reflections were from a natural face.

Table V.
"F" curve data¹⁾ (*MoKa*).

$\sin \theta$.1	.2	.3	.4	.5
Pb	66.7	53.4	42.8	36.0	30.4
C	2.0	1.8	1.3	.7	.5
O	6.5	3.6	2.0	1.4	.9

Table VI.
Parameter values.

	$a = x$	$b = z$	$c = y$	$a = x$	$b = z$	$c = y$
4 Pb	360° (1.00)	360° (1.00)	360° (1.00)	5.16 ₆ Å°	8.46 ₈ Å°	6.14 ₆ Å°
4 C	0° (0)	150° (.417)	0° ²⁾ (0) ²⁾	0	3.53	0 ²⁾
4 O _I	0° (0)	275° (.764)	55° (.153)	0	6.47	0.94
8 O _{II}	74° (.499)	249° (.694)	55° (.153)	4.07	5.85	0.94

Discussion of the Structure.

A projection of the atoms on the *c*-face is given in Fig. 1. A pseudo-hexagonal symmetry parallel to the *c*-axis is shown in the figure. The

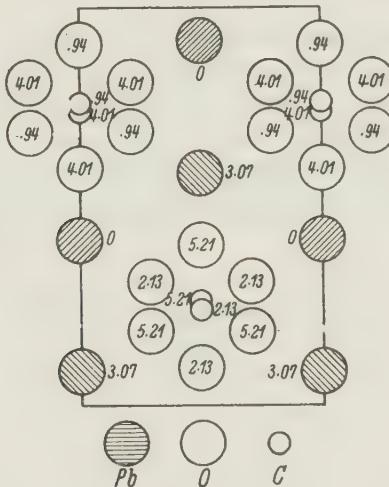


Fig. 1.

1) The *F*-curve for O is an experimental curve obtained by J. West, Z. Krist. 74, 306. 1930. The *F*-curve for C is that used for N by D. A. Edwards in his determination of the structure of *KNO*₃, Z. Krist. 80, 154. 1931. The *F*-curve for Pb was calculated by Thomas' method (cf. Z. Krist. 69, 134. 1928).

2) For the best intensity check use this parameter as 55°.

equilateral triangle structure of the CO_3 group with the C atom at the center was assumed; this is the only known structure of the CO_3 group. The $O-O$ distance in the group was taken as 2.13 Å, which was the value determined by Wyckoff¹⁾ for calcite. A calculation of the $O-O$ distance for atoms not in the same CO_3 group gives values of 3.40 Å, 3.47 Å, 3.24 Å, 3.23 Å, 3.36 Å, and 3.04 Å. These values are in agreement with the minimum $O-O$ distance of 3.10 Å calculated by Zachariasen's method. However Zachariasen's method applies only to ions having an inert gas shell, and therefore may not apply where Pb^{II} is involved. The smallest $O-O$ distance, 3.04 Å, could be increased to 3.10 Å by using the $C-O$ and $O-O$ distances calculated for the CO_3 group by Zachariasen's method but making the triangle slightly unsymmetrical. The Pb atom has a coordination number of 9. The $Pb-O$ distances are 2.58 Å (1 atom), 2.72 Å (2 atoms), 2.78 Å (2 atoms), 2.61 Å (2 atoms), and 2.75 Å (2 atoms). The minimum $Pb-O$ distance obtained by Dickinson and Friauf²⁾ in their structure for PbO was 2.33 Å; that obtained by Levi and Natta³⁾ in their structure for PbO was 2.51 Å for a coordination number of 6; and that obtained by Vegard⁴⁾ in his structure for $Pb(NO_3)_2$ was 2.805 Å for a coordination number of 12.

Comparison with Previous Results.

The structure obtained for cerussite is essentially the same as that published by R. W. G. Wyckoff⁵⁾ for aragonite ($CaCO_3$) and essentially the same as that published by D. A. Edwards⁶⁾ for potassium nitrate (KNO_3). A comparison of the parameter values obtained for cerussite with those obtained for aragonite and potassium nitrate is given in Table VII.

Table VII.
Comparison with previous results.

Aragonite $CaCO_3$ Wyckoff				KNO_3 Edwards				$PbCO_3$			
Ca	0°	150°	0°	K	0°	150°	0°	Pb	0°	150°	0°
C	0°	270°	60°	N	0°	270°	60°	C	0°	275°	55°
O_I	0°	328°	60°	O_I	0°	318°	60°	O_I	0°	327°	55°
O_{II}	83°	241°	60°	O_{II}	70°	247°	60°	O_{II}	74°	249°	55°

1) R. W. G. Wyckoff, *l. c.*

2) R. G. Dickinson and J. B. Friauf, *l. c.*

3) G. R. Levi and E. G. Natta, *l. c.* 4) L. Vegard, *l. c.*

5) R. W. G. Wyckoff, *Am. J. Sci.* **9**, 145–175. 1925.

6) D. A. Edwards, *Z. Krist.* **80**, 154–163. 1934.

Summary.

A determination of the complete crystal structure of cerussite ($PbCO_3$) has been carried out on the basis of oscillation photographs. The unit cell contains 4 molecules and has the dimensions $a = 5.16_8 \text{ \AA}$, $b = 8.46_8 \text{ \AA}$, and $c = 6.14_8 \text{ \AA}$. The space group is V_h^{16} . The Pb parameters were found by assuming the Pb atoms to do all the scattering. The positions of the Pb atoms were such as to cause the Pb to give a small contribution to reflections of the type (hkl) when $h + l$ is odd. The C and O parameters were determined by means of the above type of reflections. Use was made of the $Pb-O$ distances found by other observers in eliminating certain structures giving $Pb-O$ distances much smaller. A similar use was made of the $O-O$ distance in different CO_3 groups calculated by Zachariasen's method although this method may not apply accurately to this case. The final parameters were assigned on the basis of agreement between observed and calculated intensities. The best agreement was obtained with the following parameter values:

4 Pb	0°	150°	0°	4 O_I	0°	327°	55°
4 C	0°	275°	55°	8 O_{II}	74°	249°	55°

The closest approach between O atoms not in the same group was 3.04 \AA , which is in agreement with the value of 3.10 \AA calculated by Zachariasen's method although this method may not apply. The minimum $Pb-O$ distance was 2.58 \AA and the average was 2.70 \AA ; these results are in agreement with those of other observers. The structure is essentially the same as that published by Wyckoff for aragonite ($CaCO_3$) and essentially the same as that published by Edwards for potassium nitrate (KNO_3).

Crystal Structure Laboratory, Physics Department, University of
Texas, Austin, Texas.

Received August 27th, 1932.

Über einige Naphthalin- und Stilbenderivate.

Von

Jiří Novák in Brno (RČS).

(Mit 5 Textfiguren.)

Vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen über einige neue Naphthalin- und Stilbenderivate.

Die Verbindungen wurden im Institut der org. Chemie an der tschechischen Technischen Hochschule in Brünn unter Anleitung des Herrn Prof. Dr. V. Veselý angefertigt. Diese wurden bisher kristallographisch nicht bearbeitet. Die hier referierten kristallographischen Messungen wurden im Mineralogisch-petrographischen Institute der Masaryk-Universität in Brünn durchgeführt.

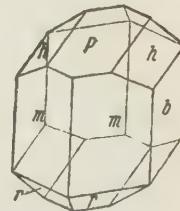
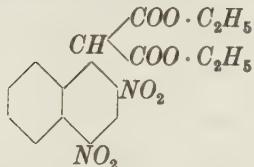
Die Kristalle wurden zuerst auf die Qualität der Reflexe untersucht und diejenigen Kristalle, welche die besten Reflexe gaben, mit Hilfe des zweikreisigen Reflexgoniometers nach V. Goldschmidt (Firma Fueß) durchgemessen. Die Berechnung der polaren und linearen Elemente sowie die der Winkeltabellen wurde durchgeführt nach dem Lehrbuche von V. Rosický, Krystalografie, II. Teil, Praha, 1929.

Die Kristallflächen sind manchmal mit Akzessorien bedeckt, wie dies bei künstlich dargestellten Kristallen oft der Fall ist. Ich habe versucht, diesen Nachteil durch Benutzung von Durchschnittswerten mehrerer Messungen an verschiedenen Kristallen so weit als möglich herabzusetzen.

Die parallelperspektiven Abbildungen der Kristalle sind auf Grund der gnomonischen Projektion konstruiert worden.

I. Naphthalinderivate.

2.4-Dinitro-1-naphthyl-malonsaures Äthyl¹⁾.



Schmelzpunkt: 107—108° C.

Spezifisches Gewicht: 1,406 bei 25° C (Thouletsche Lösung).

Kristallklasse: C_{2h} .

$a:b:c = 0,5372:1:0,6208$. $\beta = 112^\circ 14'$.

Fig. 4. Ein Kristall v.
2.4-Dinitro-1-naphthyl-
malonsaurem Äthyl.

Sieben Kristalle wurden goniometrisch gemessen. Die Kristalle sind von kurzsäuligem Habitus und von prismatisch-basalem Typus. Einige sind tafelig nach dem Klinopinakoid, domatisch begrenzt, gegen die Größe 1—3 mm. Die Kombination der Formen war $P\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $h\{011\}$ und $r\{111\}$ (Fig. 4). Auf Grund der Durchschnittswerte der Positionswinkel wurden oben erwähnte lineare Elemente und folgende polare Elemente berechnet:

$$p'_0 = 1,2484; q'_0 = 0,6208; e' = 0,4087; \mu = 67^\circ 46'.$$

$$p_0 = 1,1556; q_0 = 0,5746; e = 0,3783.$$

Die Flächen (vgl. Winkeltabelle Nr. I) sind ziemlich genau entwickelt. Zweimal wurden Vizinalflächen gefunden mit $\varrho = 24^\circ 52'$ (gegen die Basisfläche um $2^\circ 38'$ geneigt), mit $\varphi = 90^\circ$. Auf $h\{011\}$ wurden konische Akzessorien gefunden, welche jedoch nicht von Kristallflächen begrenzt wurden. Vorzügliche Reflexe gaben die Formen $h\{011\}$, ziemlich gute die Flächen der Prismenzone, schlechte bis undeutliche die Flächen $r\{111\}$. Die Reflexe der Basisfläche $P\{001\}$ sind oft doppelt, in anderen Fällen ziemlich deutlich.

1) Kl. Soc. chim. France (4) 37, 1445. 1925. V. Veselý, J. A. Pastak, Jubilejní vědecký sborník 1899—1924 české vys. školy technické v Brně. 128.

Winkeltabelle I.

Buch-st.	G.	M.	Gemessen		Berechnet		ξ_0	η_0	ξ	η	$x' \left(\frac{x}{y} \right)$	y'
			φ	ϱ	φ	ϱ						
P	0	004	90° 03'	22° 14'	90° 00'	22° 14'	22° 14'	0° 00'	22° 14'	0°	0,4087	0
b	0∞	010	0° 08'	90° 00'	0° 00'	90° 00'	0°	90° 00'	0°	90° 00'	0	∞
m	∞	110	63° 48'	90° 00'	63° 34'	90° 00'	90° 00'	90° 00'	63° 34'	26° 26'	2,0410	∞
h	01	011	33° 11'	36° 34'	33° 22'	36° 37'	22° 14'	31° 50'	19° 09'	29° 52'	0,4087	0,6208
r	11	111	53° 23'	46° 36'	53° 34'	46° 14'	40° 00'	31° 50'	35° 30'	33° 47½'	0,8394	0,6208

Optische Eigenschaften: Die Kristalle sind honiggelb bis braungelb. Am Klinopinakoid *b* ist ein deutlicher Pleochroismus wahrnehmbar in Richtung der 1. Mittellinie hellgelb, in Richtung der 2. Mittellinie gelbbraun. Auf dem Klinopinakoid *b* ist die Auslöschung gegen die *c'*-Achse 26° im spitzen Winkel β . Die Ebene der optischen Achsen ist {010}. Das Achsenbild zeichnet sich durch starke geneigte Dispersion aus. Der Winkel der optischen Achsen für rotes Licht ist kleiner als für violettes, also $\varrho < v$. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Der Winkel $2E$ wurde an einem zerbrochenen Kristalle, der den Ausgang der 1. Mittellinie zeigte, im monochromatischen Na-Lichte im Konoskop mittels der Mikrometerskala zu $21\frac{1}{2}$ ° gemessen.

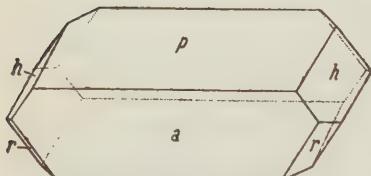
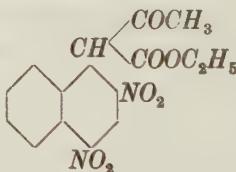
2.4-Dinitro-1-naphthyl-acetessigsäures Äthyl¹⁾.

Fig. 2. Ein Kristall v. 2,4-Dinitro-4-naphthylacetessigsäurem Äthyl.



Schmelzpunkt: 131° C.

Spezifisches Gewicht: 1,368 bei 25° C
(Thouletsche Lösung).

Kristallklasse: C_{2h} .

$a : b : c = 1,2545 : 1 : 1,2604$.

$\beta = 112^\circ 24'$.

Bei der Kristallisation aus Alkohol bei Zimmertemperatur entstehen einfache, nach der *b*-Achse prismatische Kristalle als Kombination der Formen *P* {001}, *a* {100}, *h* {011}, *r* {111}, von welchen die ersteren vorherrschen, *h* und *r* die Endflächen darstellen. Die Flächen *P* und *a* sind ziemlich genau und glatt entwickelt und liefern gute Signale.

1) loc. cit.

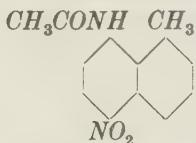
Schlechte Signale gaben dagegen die Flächen h und r , welche häufig mit Akzessorien bedeckt sind. Die Kristalle sind nach der b -Achse gestreckt (Fig. 2), von der Größe 1—5 mm. Sie sind oft skelettartig entwickelt mit Hohlräumen parallel der b -Achse. Die Ätzfiguren auf $P \{001\}$ und $a \{100\}$, sowie die ganze Flächenkombination weisen auf monoklin-prismatische Symmetrie hin. Die polaren Elemente betragen:

$$\begin{aligned} p_0 &= 1,0875; \quad q_0 = 1,2604; \quad e' = 0,4122; \quad \mu = 67^\circ 36'. \\ p_0 &= 1,0054; \quad q_0 = 1,1652; \quad e = 0,3812. \end{aligned}$$

Winkeltabelle II.

Buch-st.	G.	M.	Gemessen		Berechnet		ξ_0	η_0	ξ	η	x'	y'
			φ	ϱ	φ	ϱ						
P	0	001	90° 00'	22° 24'	90° 00'	22° 24'	22° 24'	0° 00'	22° 24'	0° 00'	0,4122	0
a	∞	100	90° 00'	90° 00'	90° 00'	90° 00'	90° 00'	0° 00'	90° 00'	0° 00'	∞	0
h	01	041	18° 05'	53° 12'	18° 06½'	52° 59'	22° 24'	51° 34'	14° 22'	49° 21'	0,4122	1,2604
r	11	111	—28° 11'	55° 02'	—28° 11'	55° 02'	34° 02'	51° 34'	22° 46'	46° 14'	0,6753	1,2604

Optische Eigenschaften: Farbe honiggelb mit schwachem Pleochroismus, in der Richtung der b -Achse dunkelgelb, senkrecht dazu hellgelb, auf den Flächen P und a gemessen. Die Auslöschungsrichtung ist parallel der b -Achse. Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht auf (010). Der Winkel $2E = 108^\circ 07'$. Die 1. Mittellinie steht ungefähr senkrecht auf (100). Charakter der Doppelbrechung positiv.

1-Methyl-5-nitro-8-acetamino-naphthalin¹⁾.

Schmelzpunkt: 193—194° C.

Spezifisches Gewicht: 1,333 bei 26° C

(Thouletsche Lösung).

Kristallklasse: C_{2h} .

$a : b : c = 9,0454 : 1 : 5,7005$. $\beta = 118^\circ 48'$.

Kristalle aus Äthylacetat sind nach der b -Achse stark verlängert von orthodomatischem Typus. Die Kristalle zeigen Kombinationen folgender Formen: $a \{100\}$ und $c \{001\}$ gleichmäßig vorherrschend, daneben

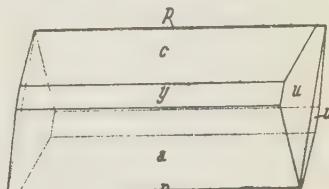


Fig. 3. Ein Kristall v. 1-Methyl-5-nitro-8-acetamino-naphthalin.

1) Vesely und Štursa, Sborník Masarykovy Akademie Práce H. 24, 19. 1929. Coll. trav. chim. Tchécoslov. 1, 513. 1929.

schmal $y \{101\}$ und $p \{101\}$, an den Enden sind die Hemipyramiden $u \{111\}$ entwickelt (Fig. 3). Weil keine andere Pyramide als diese steile Pyramide u gefunden wurde, mußte sie zur Grundpyramide genommen werden. Man hat dadurch höchstwahrscheinlich ein Multiplum des effektiven Achsenverhältnisses der Elementarzelle erhalten. Die goniometrische Messung wurde durch schlechte Entwicklung der Flächen ziemlich erschwert. Das Justieren geschah nach der orthodomatischen Zone, also mit der b -Achse parallel der Drehachse des Vertikalkreises des Reflexgoniometers. Die so gewonnenen Werte wurden dann auf die normale Position umgerechnet.

Die polaren Elemente berechnen sich zu:

$$\begin{aligned} p_0' &= 0,7192; \quad q_0' = 5,7005; \quad e' = 0,5497; \quad \mu = 61^\circ 42' \\ p_0 &= 0,6302; \quad q_0 = 4,9954; \quad e = 0,4817. \end{aligned}$$

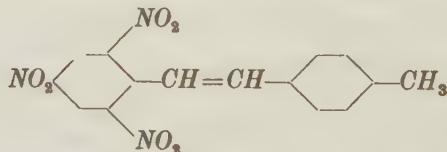
Winkeltabelle III.

Buch. st.	G.	M.	Gemessen		Berechnet		ξ_0	η_0	ξ	η	x'	y'
			φ	ϱ	φ	ϱ						
c	0	001	90° 00'	28° 48'	90° 00'	28° 48'	28° 48'	—	28° 48'	—	0,5497	—
a	∞	0100	90° 00'	90° 00'	90° 00'	90° 00'	90° 00'	—	90° 00'	—	∞	—
y	10	101	90° 00'	51° 46'	90° 00'	51° 45 $\frac{1}{2}$ '	51° 45 $\frac{1}{2}$ '	—	51° 45 $\frac{1}{2}$ '	—	1,2689	—
p	10	101	90° 00'	9° 35'	90° 00'	9° 36' 54''	9° 36' 54''	—	9° 36' 54''	—	0,1694	—
u	1	111	12° 38'	80° 17'	12° 51'	80° 17'	51° 45 $\frac{1}{2}$ '	80° 03'	42° 39' 40''	73° 56'	1,2689	5,7005

Kristallgröße 2—3 mm. Härte etwa 1. Spaltbarkeit unvollkommen nach $a \{100\}$ und $c \{001\}$. Farbe weingelb mit schwachem Pleochroismus von hellgelb in der Längsrichtung, gelb in der dazu senkrechten Richtung. Auslöschung an den Flächen der orthodomatischen Zone stets parallel. Elongation negativ.

II. Stilbenderivate.

4-Methyl-2'.4'.6'-trinitro-stilben¹⁾.



Schmelzpunkt: 162—163° C.

Spezifisches Gewicht: 1,4908 bei 26° C (Thouletsche Lösung).

Kristallisiert triklin.

$a:b:c = 1,5416:1:0,6842$. $\alpha = 96^\circ 20\frac{1}{2}'$, $\beta = 110^\circ 18\frac{1}{2}'$, $\gamma = 90^\circ 59'$.

1) Pastak, Bl. Soc. chim. France 89, 75. 1926.

Die Kristalle sind Kombinationen der Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{011\}$, $d\{101\}$, nach der e -Achse gestreckt, tafelig nach a vom prismatischen Typus und nur einseitig mit Kristallflächen begrenzt (Fig. 4). Die herrschende Form ist $a\{100\}$, daneben noch $b\{010\}$. Die Größe der Kristalle war bis 5 mm. Die Reflexe waren gut bis vorzüglich, besonders die der Flächen c , d , r . Die Härte ist außerordentlich gering, die Kristalle sind spröd, ohne Spaltbarkeit.

Aus den gemessenen Positionswinkeln wurden die polaren Elemente berechnet:

$$\begin{array}{lll}
 p'_0 = 0,4723 & p_0 = 0,4392 & \lambda = 83^\circ 33\frac{1}{2}' \\
 q'_0 = 0,6856 & q_0 = 0,6376 & \mu = 69^\circ 20' \\
 x'_0 = 0,3765 & x_0 = 0,3509 & \nu = 88^\circ 35\frac{1}{2}' \\
 y'_0 = 0,4206 & y_0 = 0,4121 & \varrho_0 = 24^\circ 34' \\
 d'_0 = 0,3953 & d_0 = 0,3677 & \delta = 72^\circ 14' \\
 & r_0 = 1 &
 \end{array}$$

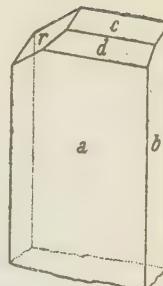


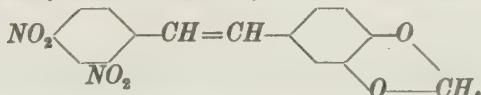
Fig. 4. Ein Kristall v. 4-Methyl-2',4',6'-trinitro-stilben.

Winkeltablelle IV.

Buchst.	G.	M.	Gemessen		Berechnet		ξ_0	η_0	ξ	η	x'	y'
			φ	ϱ	φ	ϱ						
c	0	004	72° 29'	21° 50'	72° 14'	21° 34'	20° 37' 52''	6° 52\frac{1}{2}'	20° 29\frac{1}{2}'	6° 26'	0,3765	0,1206
a	∞	0 100	88° 11'	90° 00'	88° 35\frac{1}{2}'	90° 00'	90°	90°	88° 35\frac{1}{2}'	1° 24\frac{1}{2}'	40,675	—
b	0	∞ 040	0° 00'	90° 00'	0° 00'	90° 00'	90°	90°	0°	90°	0	—
d	10	104	81° 09'	40° 40'	81° 08' 46''	40° 39\frac{1}{2}'	40° 19'	7° 31\frac{1}{2}'	40° 04\frac{1}{2}'	5° 43\frac{1}{2}'	0,8487	0,1322
r	0I	014	146° 43'	34° 05'	146° 19' 20''	34° 10\frac{1}{2}'	20° 37' 52''	28° 28'	18° 09'	27° 52'	0,3765	0,5650

Optische Eigenschaften: Farbe braungelb, mit deutlichem Pleochroismus auf der Fläche a ; hellgelb in der Längsrichtung, stark gelb in der dazu senkrechten Richtung. Auslöschung auf a schief, gegen die Kombinationskante $a:b = -9^\circ$, auf der Fläche b gegen dieselbe Kante $= -4\frac{1}{2}^\circ$. Der optische Charakter ist positiv.

Methylen-3,4-dihydroxy-2',4'-dinitro-stilben.



Spezifisches Gewicht: 1,5494 bei 26° C (Thouletsche Lösung).

Kristallklasse: C_{2h} .

$a:b:c = 0,8419:1:1,6681$. $\beta = 95^\circ 24'$.

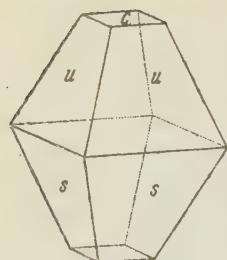


Fig. 5. Ein Kristall v.
Methylen-3,4-dihydr-
oxy-2',4'-dinitro-
stilben.

Die Kristalle sind pseudorhomische Bipyramiden als Kombination der Formen $u\{111\}$ und $s\{111\}$; beide sind im Gleichgewichte und vorherrschend, oben und unten mit kleinen Basisflächen $c\{001\}$ abgestumpft (Fig. 5). Oft kamen oszillatrorische Kombinationen der Basis und Pyramidenflächen vor. Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen. Die Ebene (001) ist Gleitfläche, nach welcher durch Druck sehr leicht mehrfache Zwillingsbildung erfolgt. Die Signale waren durchaus scharf entsprechend der vorzüglichen und glatt ausgebildeten Oberfläche. Die polaren Elemente sind:

$$\begin{aligned} p_0' &= 1,9901; \quad q_0' = 1,6684; \quad e' = 0,0945; \quad \mu = 84^\circ 36' \\ p_0 &= 1,9812; \quad q_0 = 1,6607; \quad e = 0,0941. \end{aligned}$$

Winkeltabelle V.

Buch- st.	G.	M.	Gemessen		Berechnet		ξ_0	η_0	ξ	η	x'	y'
			φ	ϱ	φ	ϱ						
c	0	001	—	5° 24'	—	5° 24'	5° 24'	0° 00'	5° 24'	0° 00'	0,0945	—
u	1	111	51° 20'	69° 28'	51° 20'	69° 28'	64° 22'	59° 03½'	46° 59'	35° 48½'	2,0846	1,6684
s	1	111	48° 16'	68° 28'	48° 39'	68° 23½'	62° 11'	59° 03½'	44° 15½'	37° 53½'	1,8956	1,6684

Optische Eigenschaften: Die Kristalle sind dunkelrot mit besonders starkem Pleochroismus, hell gelbrot in Richtung der c -Achse, dunkelrot senkrecht zu Längsrichtung. Wegen der intensiven Farbe war es nicht möglich, andere optische Eigenschaften mit befriedigender Genauigkeit festzustellen.

Es ist mir angenehme Verpflichtung, Herrn Univ.-Prof. Dr. V. Rosicky für die Anregung zu dieser Arbeit, Überlassung der Meßinstrumente und das stetige Interesse meinen innigsten Dank auszusprechen. Herrn Dr. Vesely, Prof. der Techn. Hochschule in Brünn, danke ich für die Überlassung des Untersuchungsmateriale.

Brno (Brünn), August 1932.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Masaryk-Universität.

Eingegangen den 6. Oktober 1932.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Die Struktur des Rubidiumferricyanid, $Rb_3Fe(CN)_6$.

Von W. Büssem (Berlin-Dahlem) und C. Gottfried (Heidelberg).

Untersucht wurden kleine Kristalle¹⁾ von nadelförmigem Habitus, die aus wässriger Lösung durch langsames Verdunsten gewonnen wurden. Da die Flächen nur schlecht ausgebildet waren, konnte nur eine röntgengoniometrische Vermessung vorgenommen werden. Diese ergab, daß die Verbindung isomorph mit dem Kaliumferricyanid und den entsprechenden Chromi-, Mangani- und Iridiumsalzen ist, nicht aber mit dem Cäsiumferricyanid. Das Rubidiumsalz stellt also das Grenzglied der isomorphen Reihe vom Typus des Kaliumferricyanids dar; bei Einbau eines größeren Kations (Cs) erfolgt Umschlag in einen anderen Gittertypus.

Die gefundenen Daten sind:

Identitätsabstände: $a = 13,74$, $b = 10,66$, $c = 8,63 \text{ \AA.E.} \pm 1\%$
 » $K_3Fe(CN)_6$: $a = 13,42$, $b = 10,40$, $c = 8,38 \text{ \AA.E.}$

Der monokline Winkel ergab sich aus dem Weissenberg-Diagramm um [010] im Mittel zu $90^\circ 03' \pm 20'$; aus röntgengoniometrischen Daten allein kann also nicht entschieden werden, ob rhombische oder monokline Symmetrie vorliegt.

Bei der Drehaufnahme um die c -Achse (Nadelachse) ist wie beim $K_3Fe(CN)_6$ die erste Schichtlinie fast vollständig ausgelöscht. Dieser Befund war beim Kaliumsalz so gedeutet worden,²⁾ als ob das Zusammenwirken der Kalium- und Eisenatome diesen Effekt hervorrufen würde. Bei analoger Atomlagerung wäre jetzt aber beim Rubidiumsalz eine entsprechende Kompensation der Rubidium- und Eisenatome nicht denkbar, da das Rubidium einen gegen das Kalium stark vergrößerten F -Wert besitzt. Da die Auslöschung beim Kalium- und Rubidiumsalz gleichzeitig auftritt, so bleibt nur die Deutung übrig, daß im wesentlichen gleichartige Atome sich untereinander kompensieren, d. h. daß die Rubidium- sowohl wie die Eisenatome schon für sich Auslöschen ergeben. Das würde besagen, daß das Rubidium- und auch das Eisengitter in der c -Richtung kantenzentriert ist, während für das (CN)-Gitter diese Bedingung nicht gelten darf, da sonst nur eine halb so große Zelle resultieren würde. In dieser Auffassung wären also die wenigen schwachen Reflexe der ungeraden Schichtlinien dem (CN)-Gitter zuzuschreiben. Die Diskussion

1) Die Substanz verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. I. Meyer.

2) C. Gottfried und G. Nagelschmidt, Z. Krist. 78 (1930) 357—364, und Abh. K. W. I. für Silikatforschung 4, 27. 1934.

dieser Annahme muß einer genauen Strukturanalyse überlassen bleiben, die in Angriff genommen ist.

Auch alle übrigen Auslöschungen sind die gleichen wie beim $K_3Fe(CN)_6$, womit die völlige Analogie der Struktur bewiesen sein dürfte. $Rb_3Fe(CN)_6$ kristallisiert also in C_{2h}^5 mit einer Pseudostruktur nach V_h^4 .

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, ausgeführt.

Heidelberg, August 1932.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

On the "Pauly method" of determining the refractive indices of liquids.

By F. Coles Phillips and W. A. Wooster in Cambridge.

(With 1 figure.)

In 1905 a paper was published by Pauly¹⁾ describing a method of determining the refractive indices of liquids by placing a drop on the surface of a plate of doubly-refracting material such as calcite, and rotating above a polariser until irregularities on the surface became invisible. Pauly's description reads: »Man gibt von der zu untersuchenden Flüssigkeit ein Tröpfchen auf die Doppelspatplatte, bedeckt mit einem Deckglas, und schaltet den Polarisator zur Festlegung der Schwingungsrichtung ein. Der durch den Nicol gehende Strahl schwingt nur in einer ganz bestimmten Richtung, und nur der parallel zu dieser Schwingungsrichtung liegende Brechungsexponent kann zur Geltung kommen. Nach eingeschaltetem Polarisator dreht man den Objekttisch mit dem Präparat so lange, bis die Unebenheiten der Oberfläche derselben oder die Grenzen des Randes verschwinden.“

A well-known text-book translates the explanation of the disappearance²⁾: "The cause of this is that the polarizer permits only rays vibrating parallel to one direction to pass through the calcite plate, and the rays which reach the eye have an index of refraction equal to that radius of the calcite index-ellipse which is parallel to the vibration-direction of the nicol." The results are read from a curve relating the angle of rotation to the length of the radius of the elliptical section of the indicatrix, calculated, for a plate of a uniaxial mineral cut parallel to the vertical axis, from the equation

$$e_1 = \frac{o \cdot e}{\sqrt{o^2 \sin^2 \Phi + e^2 \cos^2 \Phi}}.$$

A method based on similar principles had been proposed much earlier by Ambronn³⁾ for the inverse purpose of determining the refractive indices of doubly refracting substances, using liquids of known refractive index.

1) A. Pauly, Z. wiss. Mikr., 22, 344—348. 1905.

2) A. Johannsen, Man. Petrogr. Meth. New York and London 1918, p. 267.

3) H. Ambronn, Abh. Sächs. Ges. 45, 316—318. 1893.

It is, however, a fundamental conception in the orthodox wave-theory explanation of the double refraction of crystalline media that any wave passing into such a medium splits in general into two plane polarised disturbances, vibrating in planes at right-angles to each other. In the case of the calcite plate considered above, the only theoretically allowable vibration directions are respectively parallel to, and perpendicular to, the optic axis, and the only refractive indices concerned are e and o . If the plate is rotated so that the optic axis assumes various angles of inclination to the vibration-direction of the polariser, the emergent ray must always be the resultant of the combination of an ordinary and an extraordinary component. In order to utilise any other refractive indices than o and e , the plate should be tilted about an axis in its own plane, perpendicular to the optic axis. If the polariser is set with its vibration direction parallel to the optic axis, then the single plane polarised disturbance passing through the plate will utilise an extraordinary refractive index whose value is related to the angle of tilt by the above equation. This principle has in fact been applied with the aid of the universal stage to the determination of o and e when the refractive index of the liquid is known¹⁾, the method thus being related to Ambronn's original proposal.

If this criticism is valid, and yet the Pauly method is capable of yielding results, an alternative explanation must lead to a similar correlation between the angle of rotation and the refractive index of the emergent ray. Suppose OR to be a vibration of unit amplitude transmitted by the polariser PP' ,

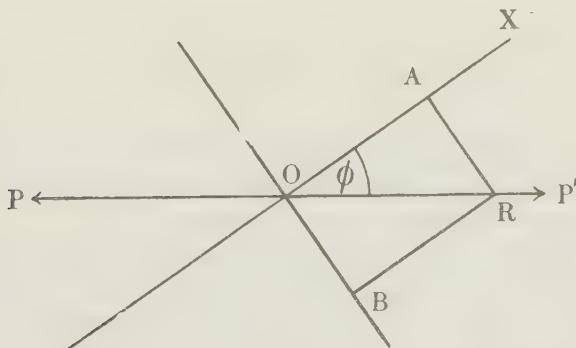


Fig. 4.

OX the direction of the optic axis of the calcite, and let the angle $XOR = \Phi$. Then the amplitudes of the ordinary and extraordinary components OB and OA will be $\sin^2 \Phi$ and $\cos^2 \Phi$ respectively. If the two beams were superposed in the refractive index determination the resultant index μ would be $o \sin^2 \Phi + e \cos^2 \Phi$. Plotted against Φ , this gives a curve of the same form as that used by Pauly, but the actual numerical values are slightly different, as indicated in the table:

1) C. Perrier, Rend. Accad. Linc. 2, 22—29. 1925.

Φ	e_1	μ
0°	1.658	1.658
10	1.652	1.653
20	1.635	1.638
30	1.610	1.615
40	1.580	1.587
45	1.565	1.572

Pauly suggests the use of plates of calcite and chalybite to cover the range 1.486 — 1.872, and claims by inference an accuracy of a few units in the fourth decimal place¹⁾. Johannsen states that he was unable to obtain results closer than units in the second place. Ambronn also reported for his proposed method important differences in the second place.

We have attempted by a number of experiments to test these conclusions, but the lack of sensitivity in any effect visible is such that readings vary over twenty or more degrees. Moreover, working both with a cleavage plate of calcite and oils ranging in refractive index from 1.57 to 1.66 and with a plate cut parallel to the optic axis for the greater range from 1.48 to 1.66, we have found that the position of least visibility of any mark on the surface of the plate is always an extinction position, perpendicular or parallel to the optic axis according as the refractive index of the liquid is nearer to o or to e . We are therefore unable to find any justification for the inclusion of this method among the standard methods for determining the refractive indices of liquids.

Received September 7th, 1932.

Note on the Structure of the Trifluorides of the Transition Metals.

By Nora Wooster in Cambridge.

A study of the structures for ferric fluoride and the other trifluorides of the transition metals proposed by F. Ebert (Z. anorg. Chem. 196, 395. 1931) and J. A. A. Ketelaar (Nature 128, 303. 1931) leads me to conclude from internal evidence that neither are acceptable. We will only consider FeF_3 in detail, as it is typical of the whole group. Ebert suggests a rhombohedral cell, Ketelaar a hexagonal one, but they agree on the dimensions of the latter, viz. $a = 5.20$ and $c = 6.66 \text{ \AA}$. This cell contains three molecules. Its volume is 156.2 \AA^3 . Assuming that the volume occupied by a sphere in closepacking is $4\frac{1}{2} a^3$, where a is the radius, we find the space occupied by nine close-packed fluorine ions is 119.8 \AA^3 . It is therefore unreasonable to postulate a close-packed arrangement.

1) Op. cit., p. 348, »Einige Beispiele sollen die Brauchbarkeit und Genaigkeit dieser Methode zeigen«, followed by a comparison of results with those obtained by a prism method, showing differences only in the fourth decimal place.

The rhombohedral cell proposed by Ebert is approximately cubic, ($a = 3.76 \text{ \AA}$, $\alpha = 88^\circ 14'$). The pseudo-cell deduced from the triclinic cell proposed by H. Braekken for tungsten trioxide (Z. Krist. 78, 487. 1931) is also approximately cubic, with $a = 3.7 \text{ \AA}$. Attacking this question from a Goldschmidtian angle, we find the radius ratio for FeF_3 is 0.56 and for WO_3 is 0.41. Hence it is conceivable that these substances are isomorphous. The WO_3 structure consists essentially of tungsten ions surrounded by octahedra of oxygen ions, each oxygen being shared by two octahedra, and all the tetrad axes being parallel. The volume of the triclinic cell he proposes is 208.0 \AA^3 , and this cell contains four molecules. The volume of 12 close-packed oxygens is 159.8 \AA^3 . Now the ratios

$$\frac{\text{vol of fluorine}}{\text{vol of } FeF_3 \text{ cell}} \quad \text{and} \quad \frac{\text{vol of oxygen}}{\text{vol of } WO_3 \text{ cell}} = 0.77.$$

Hence there is good reason for believing that these trifluorides have structures which are essentially isomorphous with the structure of WO_3 proposed by H. Braekken.

It is interesting to notice that the structure proposed by Ebert can be transformed into the WO_3 structure by a suitable distortion.

Received September 14th, 1932.

The Crystal Structure of Anthracene.

By J. Monteath Robertson in London.

Early work on anthracene¹⁾ indicated a distorted tetrahedral structure, and the results are quoted in the "Strukturbericht" 1913—1928 by P. P. Ewald and C. Hermann. It was later shown by Sir William Bragg²⁾ and independently by Banerjee³⁾ that this structure was incorrect and that much better agreements were obtained for the intensities by a structure consisting of molecules with flat or slightly distorted carbon rings, whose planes made an angle of about 25° with the bc plane.

In a new investigation, the full results of which are now being communicated to the Royal Society, this structure has been studied in detail. The intensity measurements have been made as accurate and as complete as possible, and calibrated with some absolute values determined by Dr. B. W. Robinson in this laboratory. A double Fourier analysis has been carried out for the zones about the three crystallographic axes, and from the results of this analysis the details of the structure are deduced. The carbon atoms are found to lie quite accurately at the corners of three regular plane hexagons, the distance from centre to centre being 1.41 \AA . This molecule is, however, inclined at varying angles to all the

1) Roy. Soc. Proc. 125, 542. 1929.

2) Nature 125, 456. 1930.

3) Indian J. Physics 4, 557. 1930.

z coordinates are estimated separately from the b and c axis projections.

Crystal Data.

Anthracene. Melting point 247° C. Monoclinic prismatic. $a = 8.58$, $b = 6.02$, $c = 11.18 \text{ \AA}$. $\beta = 125^{\circ}$. Space group, C_{2h}^5 ($P\ 2_1/a$). 2 molecules of $C_{14}H_{10}$ per unit cell.

Coordinates of atoms. Centre of symmetry as origin.

Atom	x \AA	$\frac{2\pi x}{a}$	y \AA	$\frac{2\pi y}{b}$	From a pjn. $z \text{ \AA}$	From b pjn. $z \text{ \AA}$	$\frac{2\pi z}{c}$ (mean)
A	.81	33.8	.19	11.4	4.17	4.40	133.0
B	1.06	44.6	.94	56.5	3.14	3.11	100.5
C	.54	22.5	.49	29.5	1.57	1.55	50.8
D	.81	34.1	1.24	74.4	.55	.57	18.0
E	.28	11.9	.78	46.8	— 1.00	— .98	— 31.9
F	.56	23.5	1.53	91.4	— 2.02	— 1.98	— 64.4
G	.02	0.6	1.06	63.6	— 3.60	— 3.54	— 115.0

The closest distance of approach between atoms in adjacent molecules is about 3.67 \AA , in marked contrast to the distance of 1.41 \AA between the atoms within the molecule.

The peak values of the electron density are highest for the carbon atoms in the meso-positions, and fall off a little in the end benzene rings. This effect is accompanied by a slight broadening of the structure, and may be connected with the chemical difference between the meso- and the benz-positions, or with thermal agitation. The electron count is in good agreement with the chemical structure, showing a minimum value at the tertiary carbon centres.

London W 1, Davy Faraday Laboratory.

Received October 22nd, 1932.

Zur Frage der Nomenklatur der Plagioklase.

Von V. Rosický, Brno (RČS).

(Mit 1 Textfigur.)

Die in der Mineralogie wie in der Petrographie so wichtige Gruppe der Plagioklase hat eine recht uneinheitliche Nomenklatur. Die Benennungen der Mischungen, die die Plagioklasreihe bilden, sind allerdings im großen und ganzen dieselben¹⁾, jedoch legen verschiedene Autoren den Namen verschiedene Bedeutung bei. G. Tschermak betrachtet die Plagioklasreihe als eine lückenlose Mischungsreihe; ihm haben sich in neuerer Zeit die Autoren, welche sich bemühten, eine schematisch gleichmäßige Zerteilung der Reihe aufzustellen, so F. C. Calkins, A. Johansen, A. N. Winchell angeschlossen. Andere Autoren aber charakterisieren die einzelnen Plagioklase so, daß die Reihe durch mehrere Lücken unterbrochen erscheint, indem sich die Grenzen der einzelnen Glieder nicht berühren, wie z. B. A. M. Lévy und A. Lacroix (Les minéraux des roches 1888, 196), H. Rosenbusch (Mikroskopische Physiogr. 4. Aufl., 1. 2, 348. 1905), M. Schuster (Tscherm. M. p. M. III. N. F. 1884, 117), A. Lacroix (Minéralogie de la France etc. II. 1893—95, 130), E. S. Dana (System of Mineralogy 1911, 327), wo für einige Glieder auch Formeln angegeben werden (Schuster und Dana für Albit und Anorthit, Lacroix auch für Oligoklas, Oligoklas-Andesin, Labradorit). E. Weinschenk ging in seinem Lehrbuche »Die gesteinbildenden Mineralien« 1915, Taf. 17, sogar so weit, daß er alle Glieder der Plagioklasreihe durch eine Formel charakterisierte. Bei allen diesen Forschern ist also eine Tendenz bemerkbar, die Reihe in einzelne abgetrennte, in engeren Grenzen varierende Glieder zu zerlegen. Die folgende Tabelle sowie das Diagramm veranschaulichen, was hier gesagt wurde. Damit die Grenzangaben einzelner Autoren übersichtlich und leicht vergleichbar wären, wurden die von ihnen angegebenen Mischungsverhältnisse in der Tabelle auf die Summe 100 umgerechnet und entsprechend auch in das Diagramm eingetragen. Dasselbe ist in seinem unteren Teile analog zusammengestellt, wie die Diagramme von K. H. Scheumann (Fortschr. der Mineralogie usw. 10, 212. 1925) und A. Holmes (Petrographic methods and calculations 1920, 122, 123). Aus der Tabelle sowie aus dem Diagramm folgt recht anschaulich, welch verschiedenen Sinn z. B. die Bezeichnung »Albit«, »Oligoklas« usw. bei verschiedenen Autoren haben. Sogar »Albit« bei Tschermak vom J. 1864 (Sitzungsber. der Akad. Wien 50, 582) ist etwas ganz Verschiedenes als Albit desselben Autors in den späteren Jahren (Lehrbuch der Mineralogie 1897, 475; 1921, 584).

Unsere Kenntnisse über den Zusammenhang der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Plagioklase ermöglichen uns, mit großer Sicherheit die chemische Zusammensetzung des untersuchten Plagioklasses zu bestimmen (mindestens was das Verhältnis *Ab* : *An* betrifft); dazu dienen ältere Methoden (Untersuchung der Lichtbrechung, der Auslöschung der Spaltblättchen, des optischen Charakters),

1) A. N. Winchell (Ref. N. Jb. Min. 1926, II, A 187) bildete neue Namen für Übergangsglieder der Reihe, allerdings, wie Milch bemerkt, wenig glücklich: Albiklas statt Albit-Oligoklas, Andeklas statt Oligoklas-Andesin, Labradownit statt Labradorbytownit.

Tabelle I.

Plagioklasmischung		Abit		Albit-Oligoklas		Oligoklas-Andesin		Andesin		Labrad.-Bytownit		Bytownit-Anorthit		Anorthit	
%	/	Ab	An	Ab	An	Ab	An	Ab	An	Ab	An	Ab	An	Ab	An
1. G. Tschermak	400	0	—	—	88,9	14,4	—	—	66,6	33,3	50	50	—	33,3	66,6
1864	88,9	14,4	—	—	66,6	33,3	—	—	50	50	33,3	66,6	—	14,3	85,7
2. M. Schuster	400	0	85,7	14,3	83,3	16,6	—	—	60	40	50	50	—	14,3	85,7
1884	—	—	—	—	66,6	33,3	—	—	57,1	42,9	33,3	66,6	—	25	75
3. M. Lévy:	100	0	—	—	86,7	14,3	—	—	60	40	50	50	—	14,3	85,7
A. Lacroix	—	—	—	—	66,6	33,3	—	—	57,1	42,9	33,3	66,6	—	25	75
4. A. Lacroix	88,9	14,4	—	—	100	0	—	—	75	60	40	50	—	14,3	85,7
1893—95	100	0	85,7	14,3	80	20	66,6	33,3	57,1	42,9	50	50	42,9	57,4	25
5. G. Tschermak	—	—	—	—	100	0	—	—	75	25	50	50	33,3	66,6	20
1897	100	0	—	—	75	25	—	—	50	50	25	75	—	14,3	85,7
6. H. Rosenbusch	—	—	—	—	85	45	—	—	65	35	50	50	—	14,4	88,9
1905	0 bis 90	40	70	30	—	—	—	—	55	45	30	70	—	25	75
7. E. S. Dana	—	—	—	—	92,3	7,7	80	20	60	40	42,9	57,4	—	15	85
1914	400	0	85,7	14,3	66,6	33,3	—	—	50	50	25	75	—	20	80
8. F. C. Calkins	400	0	—	—	90	10	—	—	70	30	50	50	—	14,4	88,9
1917	90	10	—	—	70	30	—	—	50	50	30	70	—	30	70
9. A. N. Winchell	400	0	90	10	80	20	70	30	60	40	50	50	—	40	90
1925	90	40	80	20	70	30	60	40	50	50	40	60	30	70	20

Die Tabelle enthält die Bezeichnung einiger Autoren einzelner Glieder der Plagioklasreihe.

sowie neuere (Fedorovsche Universalmethode, Zonenmethode). Deshalb wurde als Bedürfnis empfunden, das Chaos und die Willkür, die in der Nomenklatur der Plagioklase herrschen, zu beseitigen. Aus diesem Bedürfnisse entstanden auch die Versuche von Calkins, Johansen, Shand, Winchell u. a., einzelnen Plagioklasgliedern feste Grenzen zu geben. Alle diese Forscher betrachten die

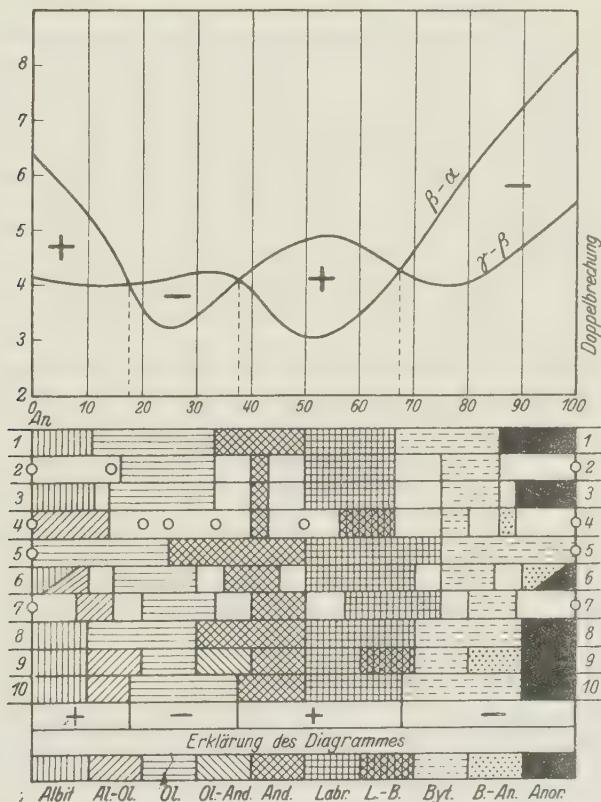


Fig. 1. Das Diagramm veranschaulicht die Verteilung der Plagioklasreihe durch verschiedene Autoren. Es zeigt, wie verschieden die Deutung der Plagioklasnamen ist. In der letzten (10.) Zeile ist die neu vorgeschlagene Nomenklatur eingezzeichnet, auf welche sich auch die obere Hälfte des Diagrammes bezieht.

Plagioklasgruppe als eine kontinuierliche Mischungsreihe, welche sie in einzelne Glieder teilen. In die Tabelle, sowie auch in das Diagramm, wurden zwei solche Vorschläge aufgenommen, derjenige von Calkins und von Winchell. In beiden sind zu Albit die Mischungen Ab_0An_{100} bis $Ab_{90}An_{10}$ gerechnet, zu Anorthit von $Ab_{10}An_{90}$ bis Ab_0An_{100} . Was zwischen 10 und 90% An liegt, teilt Calkins in vier gleiche Teile nach 20%, Winchell in acht gleiche Teile nach 10%. Diese geometrisch symmetrische Teilung der Plagioklasreihe hat den Vorteil vor den

Versuchen der Mehrzahl älterer Autoren, daß sie die Reihe ununterbrochen läßt und daß man sie sich leicht einprägen kann. Sonst aber trägt diese Teilung alle Nachteile künstlicher Systeme, welche schematisieren, ohne Rücksicht auf die Natur des Objektes. Es ist sicher der mineralogischen Wissenschaft völlig fremd, eine isomorphe Reihe dekadisch in gleiche Teile zu zerschneiden und diese mit mineralogischen Namen zu belegen, ohne sich um die physikalischen Eigenschaften zu kümmern, die die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung begleiten. Bei der Plagioklasreihe ist es aber auch ganz überflüssig, zu einem solchen künstlichen System Zuflucht zu nehmen, da sie durch ihre optischen Eigenschaften sehr vorteilhaft in vier Hauptgruppen geteilt wird. Die obere Hälfte unseres Diagrammes veranschaulicht die Abhängigkeit der Doppelbrechung $\gamma-\beta$ und $\beta-\alpha$ von der chemischen Zusammensetzung (vom Verhältnisse $Ab : An$), wie sie aus den Messungen Beckes folgt (siehe R. Rosenbusch-O. Mügge, Mikroskop. Physiographie d. Gest. 1927. 1—2, 752, 753). Mit wachsendem An -Gehalte ändert sich auch kontinuierlich die relative Größe der beiden Doppelbrechungen und damit auch der optische Charakter — ein vorzügliches Hilfsmittel bei der Plagioklasbestimmung im Dünnschliffe. Mit der Lichtbrechung bildet der optische Charakter eine wertvolle Kontrolle bei der Fedorovschen Universalmethode, aus deren Projektionen er oft auch direkt ablesbar ist. In meinen Arbeiten benutze ich deswegen schon lange den optischen Charakter als natürliches Kriterium zur Unterscheidung von vier Hauptgruppen: der sauren Albit-Oligoklasgruppe (+), mittelsauren Oligoklasgruppe (—), mittelbasischen Andesin-Labradoritgruppe (+) und basischen Bytownit-Anorthitgruppe (—). Das Diagramm lehrt, daß die Grenzen dieser vier Hauptgruppen (Durchschnittspunkte beider Kurven $\gamma-\beta$, $\beta-\alpha$) dem An -Gehalte: 17,5%, 37,5%, 67,5% entsprechen (unterbrochene Linien im Diagramme). Weiter zeigt das Diagramm, daß die eben genannten Werte ziemlich gut den durchschnittlichen Werten der Grenzen entsprechen, wie sie von verschiedenen Autoren angenommen wurden. Die Willkür bleibt allerdings noch bei der Grenze zwischen Albit und Albit-Oligoklas, zwischen Andesin und Labradorit und zwischen Bytownit und Anorthit. Hier folge ich der Gewohnheit älterer Forscher nach und ziehe die Grenze zwischen Albit und Albit-Oligoklas bei 10% An , zwischen Andesin und Labradorit bei 50% An , und zwischen Bytownit und Anorthit bei 90% An . Die von mir vorgeschlagene Plagioklaseinteilung wäre also wie folgt:

	An in %	Opt. Char.
Albit	0—40	+
Albit-Oligoklas	10—47,5	+
Oligoklas	47,5—37,5	—
Andesin	37,5—50	+
Labradorit	50—67,5	+
Bytownit	67,5—90	—
Anorthit	90—100	—

Die Vorteile dieser Nomenklatur sind folgende: 1. Sie ist natürlich, da sie sich nicht nur auf die chemische Zusammensetzung, jedoch auch auf die physikalischen Eigenschaften stützt. 2. Der optische Charakter, welcher die Haupteinteilung bestimmt, ist eine wichtige und leicht im Dünnschliffe bestimmbarer Eigenschaft. 3. Es ist leicht nach der Form der Isogyre an den zu einer Achse senkrechten Schliffen zu unterscheiden, ob unsere Mischung nahe einer der drei Grenzen liegt,

d. h. ob ihr Achsenwinkel $2V$ nahe dem Werte 90° ist. Der Vergleich der Lichtbrechung des Plagioklases mit der Lichtbrechung des Balsams lehrt uns sofort, an welcher der drei Grenzen sich der untersuchte Plagioklas befindet. 4. Die vier Gruppen, in welche die Plagioklasreihe nach dem optischen Charakter zerfällt, spielen auch in verschiedenen Magmentypen ihre wichtige Rolle. 5. Die Willkür in der Abgrenzung einzelner Plagioklasmischungen ist mindestens in der Hauptverteilung beseitigt.

Zur Tabelle sei bemerkt: Ad 2. Bei Schuster (l. c.) soll beim Oligoklas stehen: Ab_2An_1 statt Ab_1An_2 . Ad 3. Mit Lévy-Lacroix stimmt auch H. Buttgenbach überein (Les minéraux et les roches 1919, 330). Ad 4. Zwei Abarten von Lacroix, Oligoklasandesin und Andesinoligoklas wurden in der Tabelle zusammengezogen; im Diagramme wurden dieselben durch zwei separate Kreischen gezeichnet. Ad 5. Übereinstimmend führen an: M. Bauer 1904, E. S. Dana-W. E. Ford 1922 (A Textbook of Mineralogy 461.) Ad 8. Übereinstimmend führen ein A. Holmes (l. c.) und K. Chudoba (Die Feldspäte und ihre praktische Bestimmung 1932, 5).

Zum Diagramme sei bemerkt: Die Zahlen an der Seite der unteren Hälfte beziehen sich auf die Autoren der Tabelle. Unter Nr. 10 ist die von mir vorgeschlagene Nomenklatur eingezzeichnet. Wo ein Autor einen Plagioklas durch eine Mischung charakterisiert, ist dieselbe durch ein Kreischen eingetragen. Seine Bedeutung kann man leicht durch Vergleich mit der Tabelle finden. In der oberen Hälfte des Diagrammes ist längs der Ordinate die Doppelbrechung (durch Zahlen der 3. Dezimale) angegeben, längs der Abscisse die Molekularprozente von An .

Brno, Oktober 1932, Mineralogisches und petrographisches Institut der Universität Masaryk.

Eingegangen den 15. Oktober 1932.

A Graphical Method of interpreting Weissenberg Photographs.

By W. A. Wooster and Nora Wooster in Cambridge.

(With 3 figures.)

A series of charts and tables for interpreting equatorial and layer-line Weissenberg photographs have been prepared for the case of the primary X-rays normal to the axis of rotation. The chart for the equatorial photographs is shown in fig. 1. The horizontal lines give the ξ^1) values of the planes. The inclined lines are parallel to the lines on which occur the successive orders of planes and the angle of slope φ is given by $\tan \varphi = \text{circumference of camera}/\text{distance moved by camera}$ during 180° rotation of the crystal. In a layer line photograph the "successive orders" of a given plane²⁾ do not lie on a straight line, but on a curve whose form depends on the

1) ξ is the coordinate in the reciprocal lattice perpendicular to the axis of rotation and is equal to $2 \sin \theta = \lambda/\text{spacing}$, where 2θ is equal to the ratio of the perpendicular distance of the spot from the middle of the film to the radius of the camera. 2) This means a series of planes with constant index parallel to the rotation axis, and constant ratio of the other two indices. Different orders of a plane in the general sense of the word can never lie in the same layer line.

value of ζ^1). These curves, drawn for use with a camera of diameter 6.8 cm (the size of the camera in the Seemann Weissenberg goniometer) are shown in fig. 2 for values of $\zeta = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5^2$). The values of the deviation of the X-rays for a given rotation of the crystal from which these

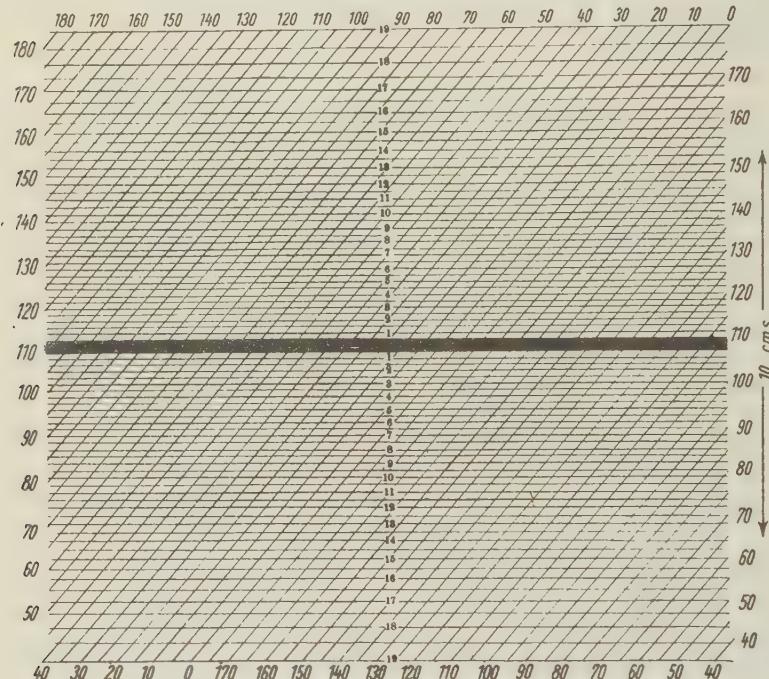


Fig. 1. A chart for indexing equatorial Weissenberg photographs.

curves were plotted are given in Table I and they may be used in calculating the shape of the curves for any diameter of camera. The deviations of the X-rays for given values of ξ also change with ζ and their values for these same values of ζ are tabulated in Table II. The values are given both in radians for general use and in cms. for the convenience of those who use the Seemann Weissenberg goniometer. The curves and Table II have not been

1) ζ is the coordinate parallel to the axis of rotation of the points in the reciprocal lattice which are concerned in this particular layer-line photograph.

2) The chart of fig. 1 may be used with a slight modification to interpret layer line photographs if the X-ray beam is inclined at an angle to the axis of rotation equal to $\sin^{-1} \zeta/2$. The horizontal lines must in this case be moved outwards according to the relation

$$\frac{\text{distance of spot from central band}}{\text{diameter of camera}} = \cos^{-1} \frac{\xi}{2} \left(1 - \frac{\zeta^2}{4}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

prepared for values of ζ more close than 0.1 because the differences between the curves for large values of ξ are small and for small values of ξ their main purpose is for the correct indexing of the spots rather than for giving metric data.

The coordinates that are obtained from the charts are polar and they may be plotted quickly using circular graph paper or a semicircular protractor with a straight edge fastened to it so that the zero of the straight edge coincides with the centre of the semicircle. A line is drawn on the paper and the protractor is pivoted by a drawing pin about any convenient point on this line. With this representing zero rotation, the angular coordinate of a spot (read off from the inclined lines) is marked off by rotating the protractor until the required angle comes opposite the zero line. The radial coordinate (ξ value) is then marked off along the straight edge, a convenient unit being 10 cm for unit ξ value. The spots on the photograph when so transferred form a reciprocal net from which the reflecting planes may be indexed readily.

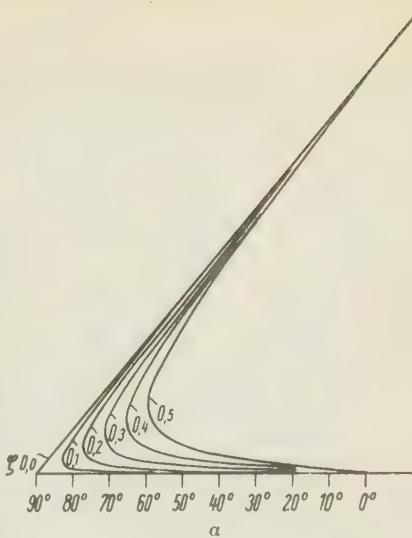


Fig. 2. Curves that replace the oblique straight lines of fig. 1 in case of a layer line photograph, for different distances ξ of the layer line from the equator.

Table I.
Angle of deviation of X-rays is equal to $(\alpha' - \alpha)$ or $(180 - 2\alpha) - (\alpha' - \alpha)$ for any given value of α . (Significance of angles cf. Fig. 3.)

$\alpha' - \alpha$														
$\zeta = 0.1$			$\zeta = 0.2$			$\zeta = 0.3$			$\zeta = 0.4$			$\zeta = 0.5$		
α	radians	cm	α	radians	cm	α	radians	cm	α	radians	cm	α	rad.	cm
20°	.002	.007	20°	.005	.017	20°	.017	.058	20°	.033	.412	20°	.057	.494
40°	.004	.014	40°	.018	.061	40°	.041	.139	40°	.079	.269	40°	.138	.469
60°	.009	.031	60°	.037	.126	60°	.094	.320	60°	.190	.646	50°	.213	.724
80°	.031	.105	70°	.062	.211	70°	.176	.598	62°	.217	.738	54°	.264	.898
82°	.042	.143	75°	.092	.313	71°	.199	.676	64°	.257	.874	57°	.325	1.105
83°	.052	.177	76°	.105	.357	72°	.236	.802	65°	.287	.976	58°	.354	1.203
84°	.074	.252	77°	.122	.415				66°	.338	1.149	59°	.398	1.352
			78°	.151	.514							60°	.524	1.781

The method of calculating the shape of the curves in fig. 2 and the values given in Tables I and II is as follows. Consider the reflecting circle $A B$,

Table II.

of a layer in the reciprocal lattice having displacement ζ parallel to the axis of rotation (fig. 3). $OABC$ is a point-row from which reflections occur at A and B . The crystal is supposed to be rotating clockwise from the position OPQ . The angles of deviation of the X-rays are $(180 - \alpha - \alpha')$ and $(\alpha' - \alpha)$ and the angle through which the crystal has turned is α . If r is the radius of the reflecting circle

$$r = \sqrt{1 - \zeta^2} \quad . \quad . \quad (4)$$

$$\text{and } \sin \alpha' = \frac{\sin \alpha}{r} . \quad (2)$$

Hence we may calculate α' for any value of α and so obtain the curves shown in fig. 2, which express $(180 - \alpha - \alpha')$ and $(\alpha' - \alpha)$ plotted against α . The ξ values corresponding to A and B are OA and OB . If PD is perpendicular to OB

$$OB = OD + DB = \cos \alpha + r \cdot \cos \alpha'$$

$$OA = OD - OA = \cos \alpha - r \cdot \cos \alpha'.$$

By a simple transformation we obtain

$$\cos \alpha = \frac{1}{2} \left(\xi + \frac{\zeta^2}{\xi} \right) \quad \dots \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

From (3) the values of α corresponding to a given ξ , and from (2) the corresponding value of α' may be found. The deviations of the X-rays corresponding to particular values of ξ may thus be obtained, and are given in Table II. In the special case of the equatorial layer, A coincides with O for all values of α and hence there is only one reflected ray and the corresponding ξ value is given by

$$\cos \alpha = \frac{\xi}{2}.$$

Since the deviation of the X-rays is $(180 - 2\alpha)$ and the distance the film has moved along is proportional to α the curve for $\zeta = 0.0$ of fig. 2 becomes the inclined straight line passing through the central band.

We wish to thank Mr. A. J. P. Martin for help in preparing the diagram for fig. 2.

Department of Mineralogy and Petrology, Cambridge, Sept. 12, 1932.

Received September 14th, 1932.

Bücherbesprechungen.

Handbuch der Experimentalphysik. Ergänzungswerk Bd. 1: W. Weizel, **Bandenspektren.** 464 S. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis geb. RM. 45.—.

Noch bevor die 26 Bände des »grünen Handbuchs« restlos erschienen sind, wird ein in Bd. 22 im allgemeinen Kapitel Spektroskopie von Joos notgedrungen nur provisorisch (auf etwa 50 S.) behandeltes Gebiet in einem eignen Ergänzungsband ausführlich dargestellt. In den seit dem Schreiben von Bd. 22 verflossenen drei Jahren sind in der Erkenntnis und Darstellung der Bandenspektren wesentliche Fortschritte erzielt worden. Der Verf. gibt auf 230 Seiten die wellenmechanische Theorie der Banden zwei- und mehratomiger Moleküle und diskutiert auf den restlichen 200 Seiten die ausgemessenen Banden spezieller Moleküle. Für die Leser dieser Zeitschrift besteht das Hauptinteresse an der Bandenforschung in den Aussagen über die Gestalt und Bindungsenergien der Moleküle oder Radikale. Eine neue tabellarische Zusammenfassung dieser Ergebnisse, wie sie in dem Joosschen Kapitel (Bd. 22) enthalten ist, wäre zu begrüßen gewesen. Das interessante Durchschwingen des Stickstoffatoms im Ammoniak durch die Ebene der 3 H wird von Weizel offenbar als noch nicht genügend gesichert betrachtet, da er eine positive Auskunft darüber vermeidet.

Ew.

R. H. Fowler, Statistische Mechanik. Übersetzt von O. Halpern und H. Smereker. (Mathematik und ihre Anwendungen, Bd. 8.) 594 S. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis geb. RM. 36.—, geh. RM. 34.—.

Das Buch von Fowler ist eine umfassende und meisterhafte Monographie, die fast alle Teile der klassischen und der Quantenstatistik behandelt. Ihr Grundzug ist die einheitliche mathematische Methode, die auf einer bekannten Arbeit von Fowler und Darwin beruht. Die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, d. h. die Anzahl Komplexionen, die zu seiner Herstellung führt, wird durch ein geschlossenes complexes Integral, statt durch eine Abschätzung unter Benutzung der Stirlingschen Formel für $n!$ ausgedrückt und durch Auswertung des Integrals nach der Sattelpunktmethode diskutiert. Diese Geschlossenheit der Methode bringt systematische Vollendung mit sich, macht es aber schwer, sich in einem herausgegriffenen Kapitel zurechtzufinden. So ist das Buch denen bestens zu empfehlen, die genügend viel Zeit und Kraft an das Eindringen in den Gegenstand wenden wollen.

Ew.

I. E. Knaggs, B. Karlik, C. F. Elam, Tables of Cubic Crystal Structure. 90 S. Adam Hilger Ltd., London 1932. Preis Sh. 11/6.

Die beiden Haupttabellen von 26 bzw. 7 Seiten Länge beziehen sich auf kubische Elemente und nichtmetallische Verbindungen bzw. auf kubische Metallverbindungen und Legierungen. Sie bilden den Kern des Buches; die restlichen Tabellen dienen als Register und Literaturnachweis.

Der Gedanke dieser Zusammenstellung ist neu: die Substanzen werden geordnet nach steigender Kantenlänge a_w des Grundwürfels der Struktur. Einzel-

heiten der Struktur werden kaum gebracht, außer der Angabe, ob zentrierte Gitter zugrunde liegen. Somit ist die Sammlung dazu angelegt, die Analyse unbekannter Produkte allein auf Grund der Einordnung der Debye-Scherrer-Linien (oder der Flecke von Drehaufnahmen) in eine quadratische Form zu erleichtern. Hierfür dürften die Tabellen in der Tat gut sein, wenn auch erst die Praxis zeigen wird, wie weit zumal bei den Legierungen mit ihrem kontinuierlich veränderlichen a_w eine genügende Bestimmtheit der Zuordnung erreichbar ist. Es ist zu begrüßen, daß der Versuch, dies auszuprobieren, hier ernstlich unternommen wird.

Ew.

The Interference of Electrons, edited by P. Debye. 84 S. Blackie & Son Ltd., London 1931. Preis Sh. 7/6.

Übersetzung des zweiten Bandes der »Leipziger Vorträge« (Sommer 1930) mit Vorträgen von Rupp (Inneres Potential und Leitfähigkeit von Metallen), Wierl (Elektroneninterferenzen an Molekülen), Mark (Vergleich der Interferenztheorie für Röntgen- und für Kathodenstrahlen), Mott (Atomformfaktor), Grüneisen (Temperaturabhängigkeit der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit in Metallen), Bloch und Peierls (Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen).

Ew.

Manne Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 2. Aufl. 6 + 575 S. J. Springer, Berlin 1931. Preis geb. RM. 49.60, geh. RM. 47.—.

Das Siegbahnsche Standardwerk der Röntgenspektroskopie ist in zweiter, gänzlich neu durchgearbeiteter Auflage unter Verdoppelung des Umfangs der ersten Auflage erschienen. Neben dem riesigen experimentellen und theoretischen Material an Röntgenspektren enthält das Buch einen sehr guten Abschnitt (S. 16 bis 61) über die Abweichungen vom Braggschen Gesetz und die sich daraus ergebenden Folgerungen für Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten der Kristalle; ferner über die Möglichkeiten und Aussichten direkter Bestimmung von Röntgenwellenlängen — und somit von Kristalldimensionen — durch künstlich geritzte Gitter. Einige 20 Seiten sind einem Bericht über die Abhängigkeit der Absorption von der chemischen Bindung gewidmet — ein Gegenstand, der gewiß noch berufen ist, wichtige Aufklärung über die Molekül- und Gitterkräfte zu liefern, sobald das Prinzip seiner Deutung erkannt sein wird. Hingewiesen sei ferner auf die Tabellen im Anhang (Absorptionskoeffizienten, Schlagweiten von Kugelfunkenstrecken Zusammenhang zwischen Reflexionswinkel und Wellenlänge bei Steinsalz, Kalkspat, Quarz, Gips, Glimmer und Zucker).

Ew.

Edward S. Simpson, A key to mineral groups, species and varieties. VIII + 84 S. Chapman & Hall Ltd., London 1932.

Alphabetische Anordnung der Mineralien und Varietäten nebst Angabe des zugehörigen Kristallsystems, des spezifischen Gewichtes, sowie der größten und kleinsten Brechungsindizes. Ein Vermerk gibt Hinweise auf bekannte Handbücher oder Zeitschriften, in denen Näheres über das Mineral gefunden werden kann. Ein Beispiel: Unter »Biotit« steht nur »Gruppenname einschließlich Annit, Eastonit, Monropit, Phlogopit, Siderophyllit«. Unter Phlogopit findet man dann zum Beispiel die Formel $H_2KMg_3Al(SiO_4)_3$, das spezifische Gewicht 2,75, die Brechungsindizes 1,570 und 1,540; unter Annit: $H_2KFe_3''Al(SiO_4)_3$, spez. Gew. 3,35, Brechungsindizes 1,690 und 1,630. In einer besonderen Tabelle sind all-

gemein häufige isomorphe Vertretungen zusammengestellt. Wie sich die Isomorphie im Einzelfalle auswirkt, ist nicht erwähnt. Das Buch dient also nur zu einer ersten Orientierung.

P. N.

Edward H. Kraus and Edward F. Holden, Gems and gem materials. 2. Edition. VIII + 260 S. McGraw-Hill Publ. Co. Ltd., London 1931.

Die 2. Auflage dieser rühmlichst bekannten kleinen Edelsteinkunde ist in allen Teilen neu revidiert und besonders in bezug auf die technischen Teile ausgebaut worden.

P. N.

Edward H. Kraus and Walter F. Hunt, Tables for the determination of minerals by means of their physical properties, occurrences and associates. 2. Edition. 266 S. McGraw-Hill Publ. Co. Ltd., London 1930.

Die 2. Auflage ist gegenüber der ersten 1911 erschienenen Auflage wenig verändert. Für das makroskopische Mineralbestimmen leistet das Buch gute Dienste.

P. N.

Edward S. Dana and William E. Ford, A textbook of mineralogy, with an extended treatise on Cristallography and physical Mineralogy. 4. edition, revised and enlarged. XI + 851 S. J. Wiley & Sons Mnc.;Chapman & Hall Ltd., New York 1932.

Dieses einzigartige Mineralogiebuch ist in neuer Auflage erschienen. Wenn auch der allgemeinen Mineralogie 390 Seiten gewidmet sind und sich Tabellen und Verzeichnis über 50 Seiten erstrecken, liegt doch der Hauptwert des Buches in der beschreibenden Mineralogie. Hier ist in oft glücklicher Weise die Mittelstellung zwischen Hand- und Lehrbuch gewahrt. Allerdings kommt die chemische Mineralogie zu kurz, da keinerlei Analysen natürlicher Kristalle angeführt sind. Das wäre zum mindesten bei den Silikaten notwendig und würde erst eine Korrelation mit physikalischen Daten gestatten. Sehr wertvoll sind die Fundortangaben und zuverlässig scheint das Buch hinsichtlich der seltenen und seit kurzem bekannten Mineralien zu sein. Wenn man sich klar geworden ist, was man in dem Werk finden kann und was nicht darin enthalten ist, wird es unentbehrlich werden und selten enttäuschen. Bei einer neuen Auflage wird wohl endgültig zu überlegen sein, ob ein Lehr- oder Handbuch beabsichtigt ist. Die heute erkennbare Mittelstellung ist nur dadurch gerechtfertigt, daß für die beschreibende Mineralogie ein neueres Handbuch (das eine Mittelstellung zwischen denjenigen von Dana, Hintze und Doepler einnehmen sollte, im Umfange reduziert, dem wesentlichen Inhalte nach vollständig) fehlt.

P. N.

Ralph W. G. Wyckoff, The structure of crystals. 2. edition. 497 S. The Chemical Catalog Company, Inc., New York 1931.

Die 2. Auflage dieses glänzenden Werkes bedarf in unserer Zeitschrift keinerlei weiterer Empfehlung. Erwähnt sei nur, daß die bis 1931 erschienenen Arbeiten über Kristallstrukturen in einem fast 80 Seiten umfassenden Anhang zusammengestellt sind.

P. N.

E. Schiebold, Kristallstruktur der Silikate. 1. Teil. Aus: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Band XI. 1932. Umfaßt die S. 352—434. J. Springer, Berlin 1932.

Dieser Bericht über die Silikatstrukturen von nicht »feldspatartigem« Charakter ist in vieler Hinsicht eine sehr wünschenswerte Ergänzung zu anderen analogen Sammelreferaten. Er berücksichtigt mehr die mineralogisch-kristallographischen Gesichtspunkte und zeigt in zum größten Teil anschaulichen Figuren die Verbandsverhältnisse. Bemerkungen über Mineralbeziehungen und Mineralumwandlungen finden sich vielfach vor. Für den 1933 erscheinenden zweiten Teil wäre zu wünschen, daß die Signaturen in den Legenden besser den Signaturen in den Figuren angepaßt werden, wird doch auf diese durchaus originelle Arbeit immer wieder zurückgegriffen werden.

P. N.

B. Sander, Gefügekunde der Gesteine. Mit besonderer Berücksichtigung der Tektonik. 352 S., mit vielen Figuren. J. Springer, Wien 1930.

W. Schmidt, Tektonik und Verformungslehre. 208 S. mit 49 Figuren. Gebrüder Bornträger, Berlin 1932.

Diese beiden Bücher der führenden Petrographen in den Fragen der Gefüge-Regelung und Verformungslehre ergänzen sich in vortrefflicher Weise. Sander behandelt an Hand vieler Beispiele in erster Linie die mikroskopisch erkennbare Gefügeregelung, Schmidt die allgemeine Frage der Festigkeitslehre und der Verformung geologischer Körper. Die besondere Richtung unserer Zeitschrift würde es nicht rechtfertigen, auf diese petrographisch fundamentalen Arbeiten näher einzugehen. Eine Anzeige der Bücher an dieser Stelle muß jedoch unbedingt erfolgen, da engste Beziehungen zwischen Anisotropie einer homogenen Phase und anisotropem Verhalten von Aggregaten bestehen. Eine noch schärfere Herausarbeitung der Analogien zwischen plastischem Verhalten von Einkristallen bestimmten Aufbaues und Verformung von geologischen Körpern analoger Struktur wäre vielleicht nicht unnütz gewesen, aber auch so wird der Kristallograph eine Unmenge von Anregungen aus der Lektüre der beiden Werke erhalten. P. N.

M. Reinhard, Universal-Drehtischmethoden. Einführung in die kristallographischen Grundbegriffe und die Plagioklasbestimmung. 118 S., 49 Fig., 5 Taf. B. Wepf & Cie., Basel 1931.

Die Feder off'sche Methode der Feldspatbestimmung hat ganz unberechtigterweise den Ruf, schwierig zu sein. Wer mit der stereographischen Projektion arbeiten kann (und das sollte jeder Mineralogiestudierende können), wird überrascht sein, wie leicht sich mit diesem Hilfsmittel jeglicher Gesteinsuntersuchung wichtige Bestimmungen ausführen lassen. Es ist das Verdienst dieser höchst anschaulichen, begrifflich klaren und methodisch zuverlässigen Einführung in die Drehtischmethode, den Bann endgültig gebrochen zu haben. Reinhard hat aber auch selbst an der Verbesserung der Methode, der Sammlung neuer grundlegender Daten, der scharfen Formulierung der für eine Bestimmung notwendigen Voraussetzungen aktiv mitgearbeitet. So ist diese Einführung mehr als nur ein didaktisches Hilfsmittel; sie enthält Daten und Hinweise, die jeder wissen muß, der mikroskopiert.

P. N.

Friedrich Rinne, Grenzfragen des Lebens. Eine Umschau im Zwischengebiet der biologischen und anorganischen Naturwissenschaft. 128 S. mit vielen Abbildungen. Quelle & Meyer, Leipzig 1931.

Das Vorwort beginnt mit dem Satz: »Der naturwissenschaftliche Fortschritt hängt nach meinem Dafürhalten wesentlich mit davon ab, daß die Grenzgebiete

der Disciplinen mit derselben Aufmerksamkeit gepflegt werden, wie die mehr zentral gelegenen Teile der Forschungsfelder.«

Da jede Einteilung der Naturwissenschaften Zeitprodukt ist, heißt dies, daß stets die Grundlagen der Klassifikation zu revidieren seien und daß gerade Verknüpfungen, von denen längere Zeit nicht die Rede war, zu neuen Einsichten Veranlassung geben können. Wer würde dem nicht beistimmen? Das Grenzgebiet, das dem Altmeister einheitlich erfaßter Mineralogie besonders am Herzen liegt, ist das »Grenzgebiet« Kristall-Lebewesen. Wer die biologische Literatur auch nur in einigen ihrer Hauptzüge verfolgt, weiß, daß sehr vieles von den Philosophen und Theoretikern des Lebens dem Leben zugeschrieben wird, was in der anorganischen Naturwissenschaft bereits deutlich erkennbar ist. Jede Abklärung in dieser Hinsicht, jeder Versuch, formale Analogien aufzudecken, ist daher notwendig. Zwei Fragen sind es jedoch, die der Referent stellen muß und die er vielleicht anders beantworten würde als sein Lehrer.

1. Handelt es sich wirklich um ein Grenzgebiet dem Objekt nach, oder ist es nicht vielmehr so, daß eine einheitliche Betrachtungsweise Phänomene beider Gebiete innig miteinander verknüpft?

2. Wenn letzteres zutrifft, wäre es dann nicht zweckmäßiger, diese tatsächlichen Analogien für sich sprechen zu lassen und sich in den Kampf der naturphilosophischen Meinungen gar nicht einzulassen?

Seidem wie ihm wolle, die Schrift wird auch demjenigen, der mit den Deutungen nicht einig geht, vieles bieten und mithelfen, die Notwendigkeit einer allgemeinen theoretischen Morphologie immer deutlicher werden zu lassen. P. N.

Johannes Walther, Die Natur in Goethes Weltbild. Leipzig 1932, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 104 S. Kart. RM. 3.60.

In der leicht lesbaren Form, die Walther auszeichnet, wird das Problem der Natur im Wandel von Goethes Leben verfolgt von der Erlebnisfrische des jungen Goethe durch die Zeit strengen Forschens zur Entwicklung der verbindenden philosophischen Idee und schließlich zur dichterischen Symbolik. Wetterkunde und Farbenlehre, Fels-, Pflanzen- und Tiergestaltung werden in einzelnen, doch recht kurzen Kapiteln besprochen. Für den Kristallographen wird im Mittelpunkt des Goetheproblems notwendig die Frage stehen müssen, wieso er, der die Kristallisation als Gegenbild zur organischen Gestaltung so stark hervorhebt, der selbst in den Klüften der Felsen eine Kristallisierungskraft vermutete, der in dem Nachlassen dieser Kraft das eigentlich große Ereignis der Erdgeschichte sah, doch zu den Kristallgestalten im einzelnen keine nähere Fühlung gewonnen hat. Er selbst hat einmal gesagt, daß ihm die mathematische Formelsprache unzugänglich wäre; aber der Gedanke der Symmetrie wendet sich ja eigentlich unmittelbar an die Anschauung und benutzt Formeln doch eigentlich mehr als Gedächtnishilfe. Leider ist diese ganze Seite in Goethes Denken bei Walther kaum erwähnt. Überhaupt wäre es sehr wünschenswert, wenn wir über Goethe und die Mathematik eine gründliche Untersuchung besäßen, die der Mathematik ebenso gerecht würde wie dem Geiste Goethes.

Solger.

Quelques considérations sur l'étude chimique des alumosilicates¹⁾.

Par
W. Vernadsky.

I. Généralités.

§ 1. La cristallochimie. Les alumosilicates et en particulier les acides alumosiliciques (argiles, kaolins, pyrophyllite et autres) et les anhydrides alumosiliciques (sillimanite etc.) doivent bien davantage attirer l'attention des techniciens plus qu'elle ne l'est aujourd'hui. Car ce sont des corps très répandus, qui nous entourent partout, et dont on peut facilement disposer en n'importe quelle quantité. A cause de cela l'aluminium et le silicium et leurs composés constitueront sans nul doute la base de la technologie de l'avenir.

On doit prévoir cet avenir et agir en conséquence. De nouvelles applications pratiques imprévues des néphélines, découvertes récemment à l'Académie des Sciences de Leningrad par A. E. Fersmann et ses collaborateurs, en particulier l'application au tannage des gels de l'acide kaolinique, extraits des néphélines, découverte par N. V. Belov²⁾, mettent à l'ordre du jour la discussion des possibilités pratiques que la structure chimique des alumosilicates peut nous offrir.

Cette discussion devient aujourd'hui d'autant plus nécessaire que les modifications cardinales, qui se produisent dans les conceptions de la chimie des alumosilicates, changent profondément la compréhension de la valeur et des limites des méthodes habituelles et fondamentales de la chimie minérale, méthodes indispensables et ayant une importance capitale dans la technologie du silicium et de l'aluminium.

1) Publié en partie en russe dans les C. r. (Leningrade) 1932, p. 107. Cette publication française est refondue, augmentée et tient compte des nouvelles acquisitions de la chimie des silicates qui me devinrent accessibles lors de ma mission scientifique à l'étranger en été de l'année 1932 qui ont paru après ma communication faite à l'Académie (Octobre 1934).

2) Н. Белов, Известия отд. матем. и ест. наук Акад. Наук. Л. 1932 стр. 315. Егоже. Хибинские апатиты. З, 100. 1931. А. Ферсман и В. Влодавец в стр. 35.

Le nom d'acide kaolinique pour le composé $H_2Al_2Si_2O_8$ a été donné par S. Weyberg, Travaux du Musée Géol. et minéral. de l'Acad. de Petersb. 8 II, 90. 1911.

L'étude de la structure chimique des alumosilicates a donc une importance et un intérêt nouveaux.

Elle n'a jamais été systématiquement et expérimentalement organisée.

Elle ne l'est pas encore aujourd'hui. Mais il se produit sur ce terrain un grand changement; la chimie des silicates et des alumosilicates entre dans une nouvelle époque de son évolution. Dans ces quelques dernières années non seulement la structure des silicates et des alumosilicates se reconstruit dans leurs phases solides, mais il devient pour la première fois possible de suivre avec une admirable précision les équilibres stables des systèmes d'atomes de l'état solide. Il devient possible d'en déduire les nouvelles propriétés des atomes, de reconstruire la chimie de l'état solide dans les équilibres où les atomes du silicium et de l'aluminium forment la partie prédominante et où ils sont chimiquement les plus importants.

Les progrès des méthodes roentgenométriques ont permis d'une part de trouver une base précise à la chimie des cristaux en général, à la chimie de l'état solide. Pour la première fois la chimie des équilibres atomiques homogènes vectoriels qui correspondent aux espaces dont les limites n'ont pas d'importance dans les phénomènes chimiques, s'est constitué définitivement comme la cristallochimie. La cristallochimie a pris une face nouvelle et a formé une branche nouvelle de la chimie. C'est la chimie de l'état solide de la matière, des continus vectoriels des atomes, dont la distribution stable dans l'espace (théoriquement illimité) — la structure stéréochimique — peut être connue avec une précision, qui n'a presque pas de pareille dans le domaine de la chimie. A côté de la chimie des molécules — des états gazeux et liquides — qui pour quelques éléments comme pour le carbone a depuis longtemps atteint une grande perfection, la nouvelle cristallochimie a pris place, à égalité, comme partie de la chimie de l'état solide. C'est la conséquence peut être la plus importante de la grande découverte de la roentgenométrie des cristaux faite en 1911—1912 par von Laue et prévue par P. von Groth. Dans le mouvement des idées d'aujourd'hui c'est V. M. Goldschmidt et ses collaborateurs qui ont donné une forme commode et nouvelle à la cristallochimie, capable de devenir rapidement la base sûre de son évolution ultérieure¹⁾.

1) Voir V. M. Goldschmidt, Kristallographie u. Stereochemie anorgan. Verbindungen. Stereochemie, her. von K. Freudenberg. Kp. V, p. 17, 1932 (bibl.). V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsges. d. Elem. I—VII. Kr. 1926. L'exposé général: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1263, 1927. Trans. Faraday Soc. **25**, 253, 1929. Erg. techn. Röntgenkde **2**, 752. 1931.

La cristallochimie, domaine de la théorie des atomes à l'état solide, est étroitement liée au grand mouvement des idées théoriques, dans l'état actuel de la physique. Et par ce fait, elle se trouve au centre du mouvement scientifique contemporain et profite de son progrès.

En même temps le problème spécial de la cristallochimie du silicium et de l'aluminium a fait de grands progrès et permet les espérances les plus hardies. C'est W. L. Bragg qui a définitivement ouvert la nouvelle voie en 1929—1930 et a montré la possibilité de déchiffrer les roentgéogrammes des silicates¹⁾. Le grand travail admirablement organisé par lui, en même temps que le perfectionnement de la technique roentgenométrique et quelques nouvelles idées synthétiques en partie liées à des généralisations empiriques²⁾, lui ont permis d'atteindre ce résultat. W. L. Bragg insiste sur l'impossibilité de distinguer — dans la mêlée du mouvement scientifique — les noms des auteurs de ces idées. Il donne deux noms — F. Machatschki et L. Pauling³⁾.

La voie, ouverte par W. Bragg, a été suivie par ses collaborateurs, par l'école de V. M. Goldschmidt, de P. Niggli, par E. Schiebold, L. Pauling, F. Machatschki et beaucoup d'autres. La cristallochimie des silicates et des alumosilicates peut être considérée à présent comme un terrain, dont les traits les plus importants sont connus ou en voie de l'être⁴⁾; elle est en évolution rapide.

§ 2. Genèse chimique des structures cristallines. Cependant la cristallochimie des alumosilicates ne peut pas être considérée comme la solution définitive de leur chimie.

Il reste encore un grand nombre de problèmes, dont la solution nécessite d'autres moyens que ceux de la cristallochimie.

Ce sont les problèmes qui concernent la genèse des alumosilicates, qui dérivent de l'étude des réactions chimiques entrant dans la formation de ces systèmes stables et solides d'atomes, étudiés pas la cristallochimie.

C'est la voie essentielle de la chimie des molécules, qui prédomine par exemple dans la chimie du carbone, qui dans la chimie de la matière solide cristalline a une autre importance certainement et un autre aspect, mais dont il est impossible de se passer.

1) W. Bragg, Z. Krist. 74. 1930. The structure of silicates. 2-nd ed. Leipzig. 1932. Les premières publications dans «Nature». 1927.

2) W. Vernadsky, La biosphère p. 1930. § 12.

3) W. Bragg l. c. 1932, p. 1. Cf. encore A. Reis, Z. Physik 1, 205. 1920.

4) Dans les travaux indiqués de V. M. Goldschmidt et de W. Bragg on trouve la bibliographie. Voir encore E. Schiebold, N. Jb. Min. (A) Beil. Bd. 64, 316. 1931; Erg. exakt. Natwiss. 11, 352ff. 1932.

Une telle étude des alumosilicates, des réactions chimiques qui leur sont propres, a une valeur incontestable et du premier ordre pour les problèmes techniques dont j'ai parlé.

On n'est que par une étude expérimentale systématique qu'il sera possible de résoudre les problèmes de cet ordre.

On doit créer des laboratoires spéciaux, comme il en existe depuis longtemps pour la chimie du carbone.

Certes il y a des laboratoires pour la chimie du silicium et de l'aluminium, mais ce sont en grande partie des laboratoires techniques, s'occupantes de l'étude des verres ou des produits céramiques; ils n'ont pas les puissants moyens indispensables pour traiter avec la profondeur nécessaire la question de la genèse chimique des structures cristallines et celle de leur relations et de leurs changements au cours des réactions chimiques.

Seul le Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung de Berlin-Dahlem — le prof. W. Eitel et ses collaborateurs — peuvent poursuivre avec l'intensité nécessaire ces recherches importantes. Ce sont les problèmes que posent les silicates amorphes (des verres) et ceux de la thermochimie des structures cristallochimiques, dont l'importance primordiale est claire, qui y prédominent.

§ 3. Méthodes d'études dans la chimie des alumosilicates. Pour les alumosilicates l'étude des réactions chimiques peut être effectuée par trois méthodes différentes.

C'est par suite même de l'état encore imparfait de notre technique scientifique dans ce domaine que les méthodes minéralogiques ont aujourd'hui une importance de premier ordre pour la cristallochimie des alumosilicates, ainsi que pour l'étude des réactions chimiques dans la chimie du silicium et de l'aluminium.

La synthèse de nos laboratoires n'a qu'ébauché le domaine qui devrait lui être grand ouvert. Nous verrons qu'on n'y a pas encore dépassé les cadres d'une seule grande famille des alumosilicates (alumosilicates kaoliniques — § 10—11). La plus grande partie des cristaux des silicates étudiés en cristallochimie proviennent des réactions chimiques de l'écorce terrestre.

C'est la minéralogie qui découvre et permet de comprendre la plus grande partie des réactions chimiques (des équilibres chimiques) qui donnent naissance aux systèmes atomiques cristallins alumosiliceux, étudiés en cristallochimie.

On peut y distinguer deux formes très différentes de phénomènes. Premièrement les réactions qui peuvent être reconstruites par l'étude des plus importantes classes de pseudomorphoses.

Et deuxièmement par l'étude des réactions chimiques de grande ampleur ayant lieu au cours des grandes migrations d'éléments chimiques, qui déterminent la paragenèse des minéraux (qu'on ne peut en partie comprendre que par l'étude des pseudomorphoses). Les plus importantes de ces réactions correspondent aux processus géochimiques cycliques, surtout aux processus primaires¹⁾. On peut très exactement reconstruire par cette étude les relations génétiques entre les différents alumosilicates. Il suffit de rappeler, comme exemple les processus de la kaolinisation, de l'epidotisation etc.

En s'appuyant sur les généralisations empiriques de ce genre il faut toujours avoir en vue qu'on les a exprimé en formules moléculaires. On ne connaissait pas alors d'autres représentations. Tout de même les faits par eux mêmes n'ont rien à faire avec les conceptions moléculaires — ce sont en réalité des systèmes cristallochimiques des atomes qui se produisirent au cours de ces réactions et non les molécules dont on écrivait les formules. Les relations numériques entre les nombres des différents atomes qui prennent part à ces réactions sont les seuls faits qui nous intéressent. Elles sont les mêmes dans les deux cas.

A ces deux méthodes minéralogiques s'ajoute l'étude chimique proprement dite des alumosilicates, qui consiste en grande partie en synthèses. Les recherches chimiques plus compliquées, telles que l'étude de l'action des différents réactifs sur les alumosilicates n'ont pas acquis l'importance qui leur est due.

Les puissants changements chimiques qui se produisent dans les milieux cristallins des alumosilicates par suite de l'action des changements de la température ou de la pression n'ont pas non plus attiré l'attention qu'ils méritent.

Ces deux branches de recherches sont souvent profondément liées avec les structures cristallochimiques.

Les grands progrès de la cristallochimie des alumosilicates produisent un profond changement dans notre conception de l'importance des méthodes purement chimiques pour la détermination de la structure des alumosilicates.

Il est clair que la méthode roentgenométrique donne généralement un moyen incomparablement plus sûr de déterminer cette structure dans les produits stables des réactions chimiques se trouvant à l'état solide. Tels sont les alumosilicates, dont c'est en grande partie l'état habituel et qui se décomposent en passant aux états liquides ou gazeux.

1) Sur ces notions v. W. Vernadsky. Geochemie in ausgew. Kap. Leipzig 1930, p. 60, 70 Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H.

En acceptant les conclusions qu'on peut tirer des méthodes purement chimiques, on doit tenir compte des structures obtenues par l'étude cristallochimique en tant qu'elles ne contiennent que l'expression des faits empiriques. Dans les cas complexes les méthodes chimiques peuvent donner des indications précieuses pour débrouiller les roentgenogrammes.

De plus — pour les pseudomorphoses, toute leur explication chimique doit aujourd'hui être refaite ou, pour mieux dire, doit être réétudié au point de vue critique en se basant sur la structure cristallochimique. Car on a à faire ici à des réactions chimiques qui ont souvent eu lieu dans un milieu cristallin solide. La chimie ancienne avait généralement des difficultés insurmontables pour comprendre, pour expliquer de telles réactions, car la chimie de la matière solide n'existe pas en fait pour elle.

C'est une étude d'une grande importance qui est à l'ordre du jour. Même la simple systématisation et la classification des pseudomorphoses n'a pas depuis R. Blum¹⁾ — depuis plus de 50 ans — été faite à l'échelle nécessaire.

§ 4. Importance de la chimie et de la géochimie des alumosilicates. En admettant ainsi que l'étude purement chimique ne peut pas ébranler les constructions cristallochimiques, il est de même évident qu'elle touche de grands phénomènes chimiques qui restent en dehors de la cristallochimie. On doit toujours avoir en vue que généralement ce ne sont pas les corps solides dont la structure chimique est étudiée par la cristallochimie, qui déterminent les réactions chimiques, dont s'occupe la chimie des alumosilicates.

C'est dans des cas exceptionnels qu'ils prédominent dans ces réactions. Généralement ils forment les produits ultimes des réactions. Ce sont pour la plupart les produits et non les agents de celles-ci.

Dans les phénomènes géochimiques ce n'est que dans la formation des pseudomorphoses et dans les processus métasomatiques qu'on se trouve en présence de corps solides qui déterminent la marche de la réaction chimique. Ils sont ici des agents de la réaction.

Généralement la réaction a lieu dans un milieu gazeux et liquide. Les alumosilicates peuvent y prendre part en solution ou sous forme de colloïdes. Dans tous ces cas ce n'est pas la cristallochimie qui peut déterminer leurs propriétés chimiques.

Ces cas correspondent généralement aux synthèses de nos laboratoires et à la plus grande partie des processus géochimiques.

1) Blum, Die Pseudomorphosen. St. 1843. Nachtr. 1—4. St. 1847—1879. Heid.

Il existe des cas, peu étudiés il est vrai, mais qui semblent indubitables de solutions aqueuses des alumosilicates. Tels sont les solutions aqueuses des kaolins dans la biosphère ou les solutions des nappes profondes d'eau souterraine de la stratosphère, dont l'existence doit être admise et exige une étude spéciale¹⁾. Dans les réactions de synthèse on a plusieurs fois affaire aux mêmes faits, par exemple dans le cas des expériences de synthèse de certaines zéolithes.

Des réactions plus complexes doivent se produire dans les régions hydrothermales et pneumatolytiques de l'écorce terrestre ou dans les nombreux cas où les «solutions colloïdales» existent et se transforment.

Ainsi un grand nombre de minéraux alumosiliceux, dont l'étude cristallochimique a déterminé la structure se sont formés dans des milieux où il existait des structures alumosiliciques, autres que celles connues à l'état solide.

On peut y parler de structures, mais ces structures doivent être étudiées par des procédés chimiques et non cristallochimiques, — cependant elles ne doivent pas contredire les structures déterminées par l'analyse cristallochimique. Ainsi par exemple le noyau kaolinique peut exister dans des verres ou dans des magmas alumosiliceux appartenant à des champs thermodynamiques de haute température et de grande pression²⁾ — le même noyau doit exister aussi dans les structures solides.

§ 5. Fonctions chimiques des alumosilicates. Fonction chromophore du noyau kaolinique. Une grande partie de la chimie des alumosilicates reste ainsi en dehors de leur cristallochimie.

Elle doit être édifiée par l'étude des réactions chimiques au cours desquelles se produisent les alumosilicates cristallisés, c'est à dire les systèmes des atomes, qu'étudie la cristallochimie.

Une telle étude doit donner des indications précieuses qui peuvent être utilisées dans la discussion des structures cristallochimiques.

Deux catégories de faits attirent surtout notre attention à l'heure présente.

Premièrement la propriété des différentes fonctions chimiques des alumosilicates et les grandes divisions systématiques — groupes et familles de silicates, que l'on distingue par l'étude de leurs réactions chimiques.

1) W. Vernadsky, Sur les eaux souterraines de la biosphère et de la stratosphère. Социал. Реконстр. и наука. М. 1932, №. 2, p. 66.

2) W. Vernadsky, Geochemie 1930, p. 118ff.

Dans ce mémoire je veux essayer de dégager une fonction chimique nouvelle qui me semble être liée avec la structure kaolinique dont l'importance systématique a été indiquée par moi depuis plus de trente ans. C'est la fonction chromophore du noyau kaolinique qui semble se dégager de l'étude empirique des réactions chimiques des alumosilicates et appartenir à un de leur groupe chimique spécial.

Je ne puis ici qu'indiquer la possibilité d'une telle fonction. Son étude expérimentale doit être faite dans des laboratoires, pourvus d'une installation spéciale en vue de cet étude.

On ne peut pas aujourd'hui en travaillant dans ce domaine mettre uniquement en oeuvre le mécanisme des généralisations empiriques, qui forme le fondement essentiel de la pensée du naturaliste; il importe d'accorder une grande place à l'hypothèse scientifique et de construire sur sa base une théorie scientifique. Mais afin que la théorie ait une importance réelle, soit scientifiquement fructueuse et suffisamment stable, la condition essentielle est qu'elle s'appuie sur un large enchaînement de généralisations empiriques et de résultats expérimentaux.

La grande construction contemporaine de la cristallochimie permet de mettre cette théorie à l'épreuve: elle ne doit pas contredire les faits essentiels de la cristallochimie des alumosilicates.

II. Théorie chimique des alumosilicates.

§ 6. J'ai élaboré cette théorie il y a environ quarante ans¹⁾. Il y a trente ans qu'elle fut pour la première fois exposée sous une forme concise et systématique²⁾. Je lui avais donné bien avant une place de premier plan dans mes cours de minéralogie à l'université de Moscou.

Il y a vingt ans que j'ai publié un exposé critique complet des silicates (et des alumosilicates) naturels, qui correspondait à mon cours universitaire³⁾.

1) W. Vernadsky, Geochemie 1930, p. 304—305. Bibliographie. W. Vernadsky, Bull. Soc. Natur. de Moscou 1891. Z. Krist. 34, 37. 1901. Минералогия I—II. M. 1911—1912. Géochimie. P. 1924. Geochemie in ausgew. Kapiteln. L. 1930, p. 90.

2) Z. Krist. 34, 37. 1901.

3) В. Вернадский, Минералогия I—II. М. 1911—1912. Les événements politiques m'ont obligé d'interrompre brusquement mon cours à l'université de Moscou en 1911 et les grandes catastrophes, que mon pays a subi depuis ne m'ont pas permis de faire une nouvelle édition de ce cours universitaire — le seul aperçu de cette ampleur qui existait sur les silicates dans la littérature scientifique de ce temps là. Cet aperçu critique des silicates est resté inconnu en dehors de la Russie. Le livre est bientôt devenu rare dans mon pays.

Une nouvelle révision à laquelle j'avais soumis dernièrement cet exposé au point de vue géochimique a confirmé que tous les faits scientifiques, amassés depuis 20 ans, pouvaient librement entrer dans cette théorie et ne demandaient que des corrections, importantes, il est vrai, mais changeant très peu les principes essentiels de la théorie et permettant son développement ultérieur sans détruire les lignes principales de sa structure¹⁾.

Depuis que cette révision de 1923—1924 a été faite et renouvelée encore en 1927—1930²⁾, la cristallochimie des silicates a pris des formes nouvelles et comme je l'indiquai (§ 3) peut être prise comme base de comparaison. La théorie basée sur l'étude des réactions chimiques ne doit pas contredire les constructions des atomes, déduites des roentgenogrammes des alumosilicates et des silicates.

Il me semble que cela a lieu dans le cas présent. Et cela prouve alors que les faits empiriques pris en considération lors de la construction de la théorie avaient été assez nombreux, et que la voie avait été indiquée avec exactitude. J'espère le prouver ailleurs.

Je ne veux m'arrêter ici que sur quelques problèmes spéciaux et surtout sur une application particulière de la théorie, qui me paraît avoir de l'importance pratique. Je l'ai exposée il y a 30 ans³⁾, mais elle n'a pas attiré l'attention. Il me semble cependant qu'elle est confirmée par tous les faits scientifiques réunis depuis l'année 1901.

C'est le problème relatif à la cause de la coloration des alumosilicates kaoliniques, liée selon cette théorie à leur structure.

On doit admettre que dans certains cas déterminés la structure des alumosilicates se manifeste par une fonction chimique spéciale, qui doit se dégager dans la structure cristallochimique des milieux alumosiliceux, analogue aux chromophores des molécules de la chimie organique.

On a affaire ici à une classe de composés alumosiliceux, analogues aux colorants organiques. Il est probable que leur importance pratique ne sera pas moindre.

§ 7. Avant de passer à ce problème, il importe de s'arrêter sur les notions théoriques que je prends en considération.

Elles sont fondées sur un très grand nombre de faits empiriques — minéralogiques et chimiques, se rapportant à la synthèse et à la composi-

1) La géochimie 1924, Conférences faites à la Sorbonne en 1923.

2) Geochemie in ausgew. Kap. L. 1930 (Akadem. Verlag).

3) Z. Krist. 34, 37. 1901.

tion des alumosilicates dans l'écorce terrestre et dans les laboratoires, ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés chimiques.

Ce sont toujours des réactions chimiques, dont la relation avec les structures cristallochimiques a déjà été indiquée.

Si l'analyse logique des faits empiriques avait été faite exactement et si les faits empiriques eux mêmes avaient été constatés avec précision et netteté, il ne devrait pas y avoir de disparités entre les structures, basées sur l'ensemble des réactions chimiques et les structures cristallochimiques.

Cependant lors de l'élaboration de ma théorie des silicates — en essayant de l'appliquer à tous les éléments chimiques qui pouvaient s'y trouver même en traces, j'étais obligé de m'appuyer dans certains cas sur la notion des mélanges isomorphes. Je les considérais comme des solutions solides dans les alumosilicates des composés analogues par leur formule aux solvants alumosiliceux, et je m'efforçais de rester sur le terrain sûr des faits empiriques en me basant sur la paragenèse observée dans l'écorce terrestre. Ces notions des mélanges isomorphes ont paru solides pendant longtemps; des doutes, cependant, devenaient — pour certains éléments — toujours plus sérieux. Ce n'est qu'après les travaux géochimiques de V. M. Goldschmidt (1926—1929)¹⁾ et les progrès de la cristallochimie des alumosilicates à partir de 1929 qu'on fut obligé de faire des changements importants dans cette notion en rapport avec les structures alumosilicates.

Il devient nécessaire maintenant d'éliminer de la classification des alumosilicates (et de leurs congénères) les composés, dont la structure a été basée non sur les réactions chimiques, mais sur la notion des séries isomorphes des éléments chimiques dans des cas, où cette notion contredisait les acquisitions de la cristallochimie. Il s'agit de séries d'éléments chimiques, isomorphes du silicium et de l'aluminium.

Pour le problème même des alumosilicates — en ne considérant qu'eux seuls — cela ne doit pas avoir beaucoup d'importance.

Mais un cas — celui des terres rares — doit être spécialement mentionné, car des problèmes très importants, qui concernent la géochimie des terres rares y sont liés.

On admettait l'isomorphisme des terres rares avec l'alumine. La nouvelle cristallochimie considère que cette isomorphie, dans le cas des structures alumosiliceuses, n'existe pas. Cela n'a pas encore été strictement vérifié par les roentgenogrammes jusqu'à présent.

1) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteil. d. Elem. I—VII. Oslo 1925—1929.
Cf. note p. 338.

En revisant à ce point de vue les faits chimiques conus — dans le sens des réactions chimiques, je n'y vois pas d'indications qui contrediraient cette conception. Il me semble que les éléments des terres rares suivent toujours dans l'écorce terrestre les migrations géochimiques, indépendantes des migrations de l'aluminium¹⁾. Il est d'autre part certain, que la chimie des éléments des terres rares et de l'aluminium sont très différentes²⁾. Au point de vue chimique rien ne contredit donc l'absence d'isomorphisme entre l'aluminium et les éléments des terres rares.

Il en est de même pour le titane — dans le cas des alumosilicatees au moins. L'étude chimique ne contredit pas l'admission de l'absence d'un isomorphisme entre les atomes de *Ti* et de *Si* (de la possibilité de leur remplacement réciproque) dans les structures cristallines alumosiliceuses.

§ 8. Passons maintenant à la discussion des notions fondamentales de la théorie.

L'alumine et la silice dans les alumosilicates ont généralement une fonction chimique acide. Tous les éléments chimiques qui sont isomorphes au silicium et à l'aluminium dans les structures cristallo-chimiques peuvent avoir la même fonction de leurs oxydes dans les conditions thermodynamiques de synthèses de nos laboratoires et dans les réactions chimiques de l'écorce terrestre.

Dans l'écorce terrestre un tel caractère de ces oxydes se manifeste de la manière la plus nette pour les minéraux des géosphères profondes — minéraux phréatiques et surtout juvénils.

On peut en déduire deux généralisations empiriques dont l'une concerne la formule des oxydes pouvant avoir dans les réactions chimiques étudiées une fonction acide, et l'autre indique que la fonction acide elle-même dépend des paramètres: température-pression. Cela est exprimé par la généralisation suivante: tous les sesquioxides et les oxydes des éléments à quatre valences peuvent fonctionner comme

1) Un cas spécial celui de l'épidote et de l'orthite exige une étude spéciale. L'étude roentgenométrique de ces cristaux n'est pas encore faite avec une exactitude nécessaire. On ne connaît pas dans les épidoites (*klinozoïtites*, *zoisites* etc.) de terres rares en mélange isomorphe. Les épidotorthites n'ont pas été analysées. Il n'existe pas non plus d'analyses d'orthites (resp. *allanites*) primaires des roches massives. Il se peut qu'il existe des orthites très différents. Ils contiennent des inclusions squelettiques qui semblent correspondre aux alumosilicates et qui doivent influencer les analyses publiées. L'isomorphie de l'épidote et de l'orthite ne peut pas être considérée, comme un fait établi. Cf. W. Vernadsky, Geochemie 1930. 332.

des anhydrides acides. Leurs propriétés acides se manifestent toujours plus nettement quand la pression et la température augmentent. C'est pourquoi un grand nombre de leurs dérivés, formés dans les géosphères plus profondes de l'écorce terrestre, sont instables dans la biosphère.

Ces deux affirmations: 1) fonction acide de tous les sesquioxides et les oxydes tervalents et 2) variation de cette fonction dans les différents champs thermodynamiques de l'écorce terrestre ne sont pas des représentations hypothétiques, mais des généralisations empiriques, qui s'appuient sur un grand ensemble d'observations scientifiques.

La théorie de ce fait n'existe pas.

Cette fonction acide existe par exemple pour les oxydes des terres rares dans leurs composés purs, qui ne donnent pas de structures cristallo-chimiques, isomorphes des alumosilicates.

Je ne peux pas m'arrêter ici sur ces problèmes si importants et si peu connus. Il semble que les changements radicaux de nos idées sur l'isomorphisme des éléments dans les structures cristallochimiques des alumosilicates ne peuvent pas avoir de répercussion sur cette fonction, même en admettant par exemple la possibilité du remplacement, dans certaines conditions, de l'atome du calcium par les atomes des terres rares ou de l'aluminium par le magnésium.

Tout le domaine de la fonction acide et alcaline dans la chimie inorganique est encore à un état assez rudimentaire.

Dans les traités et les manuels de la chimie on n'exprime pas de tels principes avec la profondeur nécessaire, car on n'y tient généralement pas compte du changement de la fonction acide des oxydes en relation avec le changement des paramètres thermodynamiques. Ces phénomènes ne sont pas étudiés expérimentalement et on commence seulement à comprendre la possibilité d'un tel problème. Mais pour la constatation de son existence l'observation minéralogique suffit.

L'expérience est certainement nécessaire, mais elle s'exerce dans les cadres de la généralisation empirique, déjà établie par l'observation, et tout indique qu'elle ne dépassera pas ses limites, elle ne fera que les préciser et les ciseler.

Il est utile de se souvenir, que le même phénomène se manifeste nettement aussi parmi les oxydes d'une autre structure. L'eau ordinaire est l'oxyde caractéristiquement neutre, qui prédomine parfois à cet état dans la biosphère; l'eau est aussi neutre dans le champ thermodynamique ordinaire des laboratoires chimiques. Mais dans le domaine des minéraux phréatiques et juvénils, comme l'a montré S. Arrhénius,

l'eau est un anhydride acide. Cela doit avoir une répercussion dans les formules des composés siliceux naturels¹⁾.

Dans les alumosilicates (et les ferrisilicates) le caractère acide de l'alumine, de la silice, de l'oxyde de fer qui nous intéressent en ce moment, ne rencontre plus aujourd'hui parmi les chimistes de doutes, qu'il suscitait pour l'alumine et l'oxyde de fer il y a 30—40 ans — lors de l'élaboration de la théorie.

Le changement survenu, la reconnaissance du caractère acide de ces oxydes démontre notoirement que la marche de la pensée scientifique a justement suivie avec le temps la voie, qui a été prévue lors de l'élaboration de cette théorie des alumosilicates.

Comme je ne touche dans mon mémoire que le cas le plus simple — celui des alumosilicates purs, je ne m'arrêterai pas dans la suite sur le principe fondamental et général touchant le caractère acide de tous les oxydes R_2O_3 et RO_2 dans l'écorce terrestre, qui me semble découler immanquablement des données de l'observation précise et vaste de la minéralogie.

Je me bornerai à marquer que tout ce qu'on dit dans la suite relativement à la coloration des alumosilicates doit de la même façon se rapporter aussi à leurs analogues, si seulement leurs éléments peuvent remplacer le silicium et l'aluminium dans les structures alumosiliceuses. Il pourrait dans ce cas se former des structures à fonction chromophore sans aluminium, ni silicium.

On doit en tenir compte lors de l'expérimentation dans le domaine de la chimie des alumosilicates, en liaison avec les applications.

§ 9. Les alumosilicates naturels et artificiels forment du point de vue chimique un groupe chimiquement hétérogène.

Ce sont des corps chimiques à différentes fonctions chimiques.

Ce ne sont pas entièrement des sels, comme l'ont pensé long temps les chimistes et les minéralogistes et comme certains d'entre eux le soutiennent encore.

Il y a parmi eux des anhydrides (complexes), des acides, des sels de différentes espèces et enfin des produits d'addition à ces trois types de composés divers. Il semble que le dernier type (produits d'addition) soit justement le plus important au point de vue de la coloration des alumosilicates; il manifestera sans doute, au cours des études ultérieures, dans certains de ses représentants, de nouvelles fonctions chimiques particulières et sera lui même aussi reconnu complexe. L'éclaircissement

1) On n'y fait malheureusement pas attention. J'espère y revenir ailleurs.

de la fonction chimique des produits d'addition est un des premiers problèmes de l'étude systématique de la structure des alumosilicates dont la solution est à l'ordre du jour.

Il me paraît que la notion de la compléxité des alumosilicates par rapport à la fonction chimique a déjà pénétré aujourd'hui dans une certaine mesure la mentalité scientifique et qu'elle est devenue par exemple courante pour les argiles, en particulier pour les argiles kaoliniques. On commence à les considérer de plus en plus — comme des acides alumosiliceux, idée, que j'ai formulé pour la première fois en 1891¹⁾.

Les argiles sont des minéraux caractéristiques de la biosphère et de la stratisphère supérieure; il est douteux qu'elles prennent naissance dans les parties supérieures de la géosphère métamorphique. Elles sont manifestement instables plus bas. Cette genèse exprimée chimiquement indique, que le processus qui s'y développe correspond à la transformation des sels alumosiliceux en leurs acides libres. Au lieu de sels alumosiliceux, les métaux qui entrent dans les alumosilicates donnent des carbonates, des sulfates, des nitrates etc., plus stables dans la biosphère et dans la stratisphère, tandis que les sels alumosiliceux sont stables dans les enveloppes terrestres plus profondes.

La compléxité (au point de vue chimique) du groupe des alumosilicates est non une hypothèse, mais une généralisation empirique, car elle est établie simplement par la classification des propriétés chimiques, observées pour les alumosilicates.

1) En travaillant sur le groupe de la sillimanite en 1889—1890 à Paris au Collège de France et en arrivant à la conclusion que ce groupe avait les caractères des anhydrides acides et que les argiles avaient une fonction d'acides purs, j'ai approfondi l'étude des sources originales du développement historique de nos connaissances sur les silicates, même dans la littérature très ancienne. Je trouvai chemin faisant des précurseurs alors oubliés de mes idées. J'ai condensé ces recherches dans le premier chapitre de ma thèse — «Sur le groupe de la sillimanite et le rôle de l'alumine dans les silicates» (M. 1891 et dans le Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou M. 1891, 1). Cet essai historique, qui introduisit le travail de ma pensée dans les cadres d'un processus de création scientifique antérieur, alors oublié, fut presque complètement traduit en allemand dans le livre des frères Asch (W. u. D. Asch, Die Silikate in techn. u. chem. Beziehung. B. 1911) et mes résultats devinrent ainsi accessibles aux savants, qui ne connaissaient pas la langue russe. L'idée d'envisager la sillimanite, comme un anhydride et celle des alumosilicates complexes etc. me vint dans le cours de mon travail expérimental. Je pris alors connaissance de mes précurseurs dont les travaux n'étaient pas mentionnés dans les traités de minéralogie et de chimie et je les ai indiqués pour la première fois dans mon livre de l'année 1891.

Je distinguerai comme types les corps de différentes fonctions chimiques dégagés de cette manière parmi les alumosilicates. 1. Les anhydrides, 2. les hydrates ou acides, 3. les sels de différent caractère et de différents acides et 4. les produits d'addition — aux anhydrides, aux hydrates et aux sels.

Je laisse de côté les solutions solides qui se manifestent simultanément sous forme de mélanges isomorphes et autres.

Il est certain — je ne puis m'y arrêter ici — que ces types n'embras-sent pas en totalité les alumosilicates connus; l'étude ultérieure permettra d'établir encore des types nouveaux, c'est à dire établira de nouvelles fonctions chimiques dans ce groupe complexe.

§ 10. L'examen plus profond de ces types démontre que chacun d'eux est chimiquement complexe à son tour. Cette compléxité ne se manifeste pas par la diversité des fonctions chimiques, mais par le groupement des corps de différents types en diverses familles d'alumosilicates qui réunissent des composés de divers types en un tout unique.

Ce groupement est basé sur le caractère génétique — sur la transformation de certains alumosilicates (quelque soit leur type) en d'autres alumosilicates, soit selon l'observation dans la nature, soit selon l'expérience dans le laboratoire.

En étudiant de telles transformations réciproques d'alumosilicates les uns dans les autres par les réactions chimiques, il est possible de dégager trois familles nettement exprimées, que j'ai nommé familles des alumosilicates kaoliniques, des chlorites et des chloritoïdes.

Les transformations des minéraux d'une famille en une autre dans l'écorce terrestre n'ont pas lieu dans les cadres d'une même géosphère ou y prennent place dans des cas particuliers, tout à fait exceptionnels. Par la voie des processus de l'altération superficielle, c'est à dire dans les cadres de la biosphère, elles ne se produisent pas. Elles peuvent avoir lieu lors du passage des minéraux d'une géosphère dans l'autre, c'est à dire au cours des grands processus géologiques.

Jusqu'à présent les synthèses artificielles ne se font à une échelle quelque peu suffisante que dans les cadres d'une seule famille — seulement pour les alumosilicates kaoliniques. Les chlorites et les chloritoïdes n'ont presque pas été jusqu'à présent reproduits artificiellement: les synthèses qui existent sont soit incomplètes et fortuites, soit douteuses et demandant à être vérifiées. Les données des synthèses artificielles ne peuvent être comparées au point de vue numérique et qualitatif pour ces familles avec les données de l'observation minéralogique. Presque

tout l'immense travail de laboratoire dans le domaine des alumosilicates n'embrasse que la famille des alumosilicates kaoliniques.

L'étude systématique de la synthèse — et des propriétés chimiques des chlorites et des chloritoïdes est, en raison de ce fait un des premiers problèmes de l'étude de la chimie du silicium et de l'aluminium.

En dehors de ces trois familles des corps naturels de minéraux il reste un petit groupe de minéraux rares, peu ou insuffisamment étudiés. Tous les corps naturels ordinaires et tous les corps artificiels se trouvent parmi ces trois familles.

Une quatrième famille — alumosilicates, riches en aluminium fut établie depuis (par exemple la sapphirine). Elle est très peu connue.

L'étude de la structure des alumosilicates de cette famille offre de tous les points de vue — théorique et appliqué — un grand intérêt. Il me semble que cette étude doit être mise au premier rang des problèmes de la chimie des alumosilicates. Les anhydrides de cette famille sont très différents des autres.

Les anhydrides des trois premières familles sont identiques, mais la structure chimique de leurs dérivés est absolument différente pour chacune des familles.

Les sels et les hydrates sont différents.

Parmi ceux-ci les plus caractéristiques sont les membres de la famille des chlorites (§ 12). Non seulement ce sont des dérivés des acides polybasiques — mais l'eau que contiennent toujours les chlorites peut ne pas correspondre aux groupes hydroxyls (HO) d'une fonction chimique acide (§ 14).

Les alumosilicates chloritoïdes ou les alumosilicates kaoliniques ne correspondent qu'aux acides avec deux groupes d'hydroxyls capables d'être remplacés par des métaux, c'est à dire aux acides bibasiques. Il y a ici des sels acides et neutres.

De fait, les différences qui séparent les chloritoïdes des alumosilicates kaoliniques sont aussi profondes que celles qui existent entre les alumosilicates kaoliniques et les chlorites.

§ 11. En étudiant la genèse naturelle et les transformations des alumosilicates kaoliniques et des chlorites ainsi que les résultats des synthèses pour les alumosilicates kaoliniques (les alumosilicates chloritiques, se trouvant en dehors du travail des chimistes comme cela a lieu aujourd'hui, aussi bien qu'en 1891, 1901) la particularité nette de ces deux familles nous saute aux yeux. Des milliers de transitions — transformations mutuelles des alumosilicates — dans l'écorce terrestre et artificielles ont lieu entre les différents alumosilicates kaoliniques. Il

est très facile de se convaincre que toutes ces innombrables réactions chimiques et leurs innombrables produits contiennent le même complexe $Al_2Si_2O_7$, qui demeure toujours inaltérable. Il est possible — et relativement simple — d'obtenir tous les alumosilicates kaoliniques, en se servant de ce composé $Al_2Si_2O_7$, déjà préparé.

En même temps il n'existe aucune transition simple et directe de l'alumosilicate kaolinique en alumosilicate chloritique et chloritoïdique ou inversement. Il semble que c'est un fait tout à fait sûr pour la biosphère, c'est à dire pour les processus de l'altération superficielle. Le phénomène devient plus complexe au cours des processus du métamorphisme, par exemple pour la famille des micas noirs; il s'effectue ici de fréquentes transitions en chlorites de structure déterminée. Mais il est fort probable que le « complexe » caractéristique des chlorites se trouve comme tel dans la structure des micas noirs. Il joue alors le rôle de radical dans les produits d'addition au sel potassique de l'acide $H_2Al_2Si_2O_8$.

S'il en est ainsi — il n'y a alors pas de transition de l'alumosilicate kaolinique, en alumosilicate chloritique (ou inversement), mais une simple désagrégation d'un complexe (produit d'addition) en noyau et en radical (de plus cela expliquerait aussi la coloration particulière des micas noirs — l'extrême absorption de la partie visible du spectre, l'apparition de composés presque noirs formés par des composants incolores: $p(KH)_2 Al_2Si_2 O_8 \cdot R$ où R est un chlorite).

Mais il y a certainement dans l'écorce terrestre pour les chloritoïdes (dans les régions de haute pression, dans la géosphère métamorphique) une transformation de leur anhydride (du distène par exemple Al_2SiO_5) en micas blancs (prédomine $(KH)_2Al_2Si_2O_8$).

Ces processus insolites de la biosphère demandent à être étudiés, mais ils ne transgressent pas la règle générale — l'interruption brusque — l'absence de transitions indiquées plus haut, des trois familles l'une dans l'autre au cours des réactions chimiques habituelles de nos laboratoires (à la pression ordinaire ou à des pressions voisines) et de la biosphère.

III. Les chlorites.

§ 12. Avant de passer à l'examen des alumosilicates kaoliniques au point de vue de leur coloration et de leur structure, je donnerai un aperçu sommaire de l'autre famille des alumosilicates — celle des chlorites¹⁾,

1) Je laisse derrière de côté la petite famille des minéraux chloritoïdes, moins intéressants au point de vue des phénomènes que nous examinons. Ce sont les sels de l'acide $H_2Al_2SiO_6$ (l'anhydride Al_2SiO_5) et leurs produits d'addition. La stabilité du composé du calcium et du magnésium est caractéristique.

car ces corps ne doivent pas non plus être négligés lors de l'examen du problème de la coloration dans les limites où ce problème peut aujourd'hui être traité. De plus, il existe beaucoup d'indices montrant que c'est justement par l'étude de ce groupe que la valence du silicium et de l'aluminium, si essentielle et importante dans la chimie des alumosilicates (et dans le problème de leur coloration) peut être éclaircie.

Certes, je parle des valences comme elles se manifestent au cours des réactions chimiques.

Pour les chlorites il est caractéristique qu'elles se forment dans des solutions aqueuses à des températures qui ne paraissent pas être très hautes et peuvent parfois être très basses (au fond des océans) et à de grandes pressions. Leur structure cristallochimique doit refléter la constitution chimique des complexes alumosiliciques qui se trouvent dans les solutions génératrices. Probablement ce sont les produits des nappes d'eaux souterraines à de grandes pressions et à des températures ne dépassant pas la température critique de l'eau.

Les chlorites se forment aussi par des processus hydrothermaux dans les régions des hautes pressions.

Il est très caractéristique que l'altération superficielle des chlorites se distingue nettement de celle des alumosilicates kaoliniques. Les chlorites sont stables dans la biosphère; elles ne donnent pas d'alumosilicates hydratés, précisément pas d'argiles. Les chlorites sont le plus souvent riches en fer bivalent et donnent en fin de compte dans la biosphère des hydrates d'oxyde de fer et des hydrates de silice. Du reste leur processus d'altération superficielle qui ne joue pas de rôle important dans la biosphère, est très insuffisamment connu¹⁾.

Une autre particularité caractéristique des chlorites est qu'elles ne se transforment pas les unes dans les autres. Il n'est guère possible d'expliquer ce phénomène et leur stabilité dans la biosphère²⁾, l'étude du groupe étant insuffisante. On trouve assez souvent chez les chlorites une structure zonée de leurs cristaux aplatis, qui indique un changement de composition du milieu au cours de leur formation dans la stratosphère ou dans la géosphère métamorphique. Cette structure n'est évidemment pas due à une transformation d'une chlorite en une autre.

1) W. Vernadsky, Geochemie 1930, p. 426, 342.

2) Cette particularité des chlorites, ainsi que leur zonalité et l'absence des mélanges isomorphes est peut être dans quelque cas une conséquence de leur genèse des eaux souterraines phréatiques profondes. C'est la fin de l'existence de ces eaux, qui se trouvent dans des conditions d'une tranquillité multiséculaire. C'est la solidification finale de la solution alumo(ferrisiliceuse).

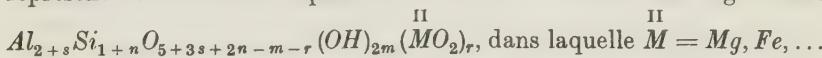
La théorie de G. Tschermak sur la constitution des chlorites, envisagée comme celle de mélanges isomorphes de deux composants, dont l'un est un silicate et non un alumosilicate, est assez courante encore aujourd'hui. Les faits ne correspondent qu'approximativement à ce schéma. Les mélanges isomorphes ne semblent pas très caractéristiques pour les chlorites. Comme nous verrons ils se produisent dans des cadres restreints.

Deux généralisations empiriques peuvent servir de base à la représentation du caractère chimique des chlorites.

En premier lieu il existe une distinction entre les chlorites et les alumosilicates kaoliniques. Elle repose non seulement sur le fait qu'ils ne se transforment pas les uns dans les autres, mais aussi sur celui qu'elles ne possèdent pas un complexe d'éléments chimiques, dominant caractéristique et commun à tous, comme le complexe $Al_2Si_2O_7$ pour les alumosilicates kaoliniques, qui se retrouve dans tous les membres de la famille sans exception et demeure évidemment intact au cours des innombrables réactions chimiques de l'écorce terrestre et des laboratoires. En second lieu toutes les chlorites sans exception peuvent être réduites, encore plus que les alumosilicates de la famille kaolinique, aux formules d'un type unique, nettement distinct des formules kaoliniques.

Je ne puis ici que noter cette déduction empirique. J'espère la discuter ailleurs.

Toutes les chlorites sans exception, dont les analyses ont été critiquement discutées dans la monographie de J. Orcel, peuvent être réduites aux dérivés des hydrates, exprimés par une formule générale unique $Al_{2+s}Si_{1+n}O_{5+2n+3s-m}(HO)_{2m}$, dans laquelle n et s peuvent être égaux à 0, 1, 2... et m est toujours supérieur à 1. Les chlorites qui en représentent les sels correspondent toutes à une même formule générale:



Deux circonstances sautent aux yeux: premièrement l'absence ou la rareté du calcium parmi les composants¹⁾, et deuxièmement la présence inévitable des groupes hydroxyls dont l'hydrogène n'est pas remplacé (et n'est pas remplaçable) par les métaux.

Il est possible de soutenir l'hypothèse que ces deux circonstances sont liées entre elles, qu'une partie des groupes hydroxyls est liée non

1) L'absence du calcium dans les micas et dans les chlorites et la stabilité de ses sels dans les chloritoïdes et les sels kaoliniques est très caractéristique. Ce fait attire notre attention sur les groupes des hydroxyls dans les chlorites et les micas. Ces groupes ont-ils ici une fonction chimique spéciale? Existent ils comme tels?

avec le silicium, ou l'aluminium (comme dans les sels des hydrates kaoliniques), mais avec le magnésium (resp. *Fe*, *Mn*). Il deviendra nécessaire dans ce cas de ne pas parler des chlorites, comme de sels acides. Il me semble que cela découle aussi d'autres considérations.

Dans ce cas il existera dans les chlorites des groupes hydroxyls dont la fonction chimique est nettement distincte des groupes hydroxyls des hydrates, correspondants aux anhydrides.

L'expérience résoudra cette question.

§ 13. Une autre circonstance est non moins curieuse et importante. C'est l'existence d'une formule unique¹⁾ avec des relations entre ses éléments chimiques stables, déterminés et peu nombreux; cette formule permet d'embrasser tous les membres de la famille des chlorites sans exception. Ce fait indique que dans le groupe des chlorites les mélanges isomorphes sont en nombre limités.

Il n'existe de mélanges isomorphes que dans les limites des sels des mêmes acides multibasiques. Cela les distingue nettement par exemple des aluminosilicates kaoliniques, où dans la famille des feldspaths par exemple on observe des mélanges isomorphes des sels neutres des acides $H_2Al_2Si_2O_8$ et $H_2Al_2Si_6O_{18}$.

On peut exprimer ces corps à l'aide de formule de structure, en prenant pour base les idées de Werner sur l'existence de valences complémentaires pour l'aluminium ou pour le silicium ou pour les deux éléments à la fois.

On peut faire cette hypothèse non seulement spécialement pour la famille des chlorites — mais aussi pour tous les aluminosilicates. Les idées de Werner s'appuient sur de nombreux faits chimiques et les aluminosilicates entrent justement dans la classe des composés complexes, sur l'étude desquels elles peuvent être établies et vérifiées.

Ces idées ont donné aussi des indications précieuses pour interpréter les clichés des silicates aux rayons X.

Je ne peux pas discuter ici ce sujet. J'espère le faire ailleurs.

§ 14. Mais il me semble utile de mettre au point, de préciser — sans la discuter ici — l'importance de ne pas délaisser l'étude de la structure chimique par des moyens purement chimiques en considérant les résultats des études de structures aux rayons X. Les formules chimiques des aluminosilicates ainsi obtenues ne sont que des généralisations empiriques.

1) Cette formule découle aussi de l'étude de la structure déterminée à l'aide des rayons X. Voir à ce sujet les recherches de M. C. Mangain, Libre jubil. du Cinquantenaire de la Soc. franç. de Minér. Annexe au tome 53 du Bull. 1930. Note que je dois à M. J. Orcel.

ques exprimées graphiquement, qui ne représentent que les relations numériques entre les nombres des différents atomes et indiquent les complexes qui peuvent y exister. La base empirique de telles formules est beaucoup plus large que celle des roentgenogrammes stéréochimiques de leurs cristaux.

Ces roentgenogrammes représentent souvent l'état chimique, en formules stéréochimiques, des agents de la réaction chimique elle-même (par exemple dans des pseudomorphoses de l'orthose en kaolin), mais leurs solutions aqueuses ou leurs états liquides, prennent part à d'autres réactions dans lesquelles ces structures solides sont décomposées en débris de structure déterminée; celles-ci correspondent à des parties chimiquement plus stables, que nous ne connaissons pas encore. Il devient de plus en plus évident que l'étude des réactions chimiques hâturelles nous permet d'envisager des états des alumosilicates, qui n'ont jamais été reproduits par nos synthèses — tels sont les alumosilicates produits par la sublimation ou déposés dans des «solutions gazeuses» au dessus du point critique de leur solutions aqueuses sous hautes pressions.

Les formules chimiques ne doivent pas contredire les structures roentgenométriques solides. Cette assertion importante doit non seulement nous permettre de mettre à l'épreuve les structures chimiques dans le sens restreint que j'emploie ici et parfaitement indépendant des formules structurelles moléculaires de la chimie organique, mais de comprendre et même de débrouiller dans beaucoup de cas les analyses des cristaux par les rayons X.

Il est clair que par suite de ces études chimiques il est possible d'établir les formes diverses des valences et des complexes, dont la manifestation dans les structures stéréochimiques des alumosilicates solides ne peut pas être saisie autrement.

La possibilité d'appliquer à mes schémas structurels les idées de Werner indique, il me semble, que la base empirique que j'avais posé en 1891—1901 était assez vaste et que les faits scientifiques amassés au cours des trente années écoulées, n'ont pas ébranlé la théorie, donnée par moi à cette époque.

§ 15. Les généralisations chimiques suivantes, qui concernent les chlorites, doivent donc être prises en considération dans la discussion de leurs clichés aux rayons X.

Pour les chlorites analysés par M. J. Orcel¹⁾ et pour les analyses

1) J. Orcel, Recherches sur la composition chimique de chlorites. Thèse. P. 1927 Bull. Soc., M. Orcel admet toutes les analyses de W. I. Ikskul, qui correspondent parfaitement aux déductions découlant de son travail. Le bel et impor-

prises en considération par lui après une discussion critique, l'existence de dérivés des anhydrides complexes

depuis $Al_6Si_{14}O_{37}$ jusqu'à $Al_6Si_3O_{15}$

est prouvée si l'on ne compte que les analyses les plus sûres. Pour quelques uns de ces anhydrides il existe jusqu'à 19 analyses du même acide (souvent des chlorites de différents gisements), ainsi par exemple pour l'acide $Al_4Si_4O(HO)_{26}$ qui provient de l'anhydride $Al_2Si_2O_7$. Pour tous les acides de cet anhydride (noyau kaolinique simple) de $Al_2Si_2(OH)_{14}$ jusqu'à $Al_2Si_2O_3(HO)_8$, il existe plus de 35 analyses.

Les chlorites les plus riches en silicium semblent surpasser l'anhydride $Al_2Si_{11}O_{25}$ et la série ne finit pas encore probablement; le rapport des atomes correspond à Si/Al 5.5 (maximum; provisoire).

Une autre observation peut être faite sur la formule générale des chlorites:



où s et n peuvent être égales à zéro. Cette formule indique que chez les chlorites il n'existe pas de complexe atomique commun, car il n'existe pas de transformations chimiques des chlorites les unes dans les autres un tel complexe n'étant que l'expression schématique de telles réactions.

Dans les molécules, les formules de ce genre (à deux dimensions) correspondent peut-être aux structures — très spécifiques cependant — en chaînes, dans les corps solides de trois dimensions elles peuvent correspondre à des structures en plans parallèles très stables, séparés par des intervalles, pauvres en atomes. Il semble qu'il en est ainsi de la structure des chlorites.

A ce point de vue il est important de préciser le caractère spécifique des groupes de l'hydroxyl, qui se trouvent toujours dans les chlorites. La fonction chimique de ces groupes n'est pas celle des acides, comme je l'avais indiqué déjà; leur caractère chimique est inconnu jusqu'à présent. Il est à noter que des groupes d'hydroxyls analogues semblent exister dans les micas (à noyau kaolinique) et le kaolin — morphologiquement analogues aux chlorites. Il ne peut qu'un tel caractère de ces groupes

tant ouvrage de W. I. Ikskul, mort récemment (1931). (В. Икскуль. Экспериментальные исследования в области конституции силикатовъ. Хлориты. П. 1917), apparu en 1917 à l'époque de la guerre et de la révolution, n'a malheureusement pas attiré l'attention, qu'il méritait et est resté, je crois, complètement inconnu en dehors de la Russie. Sauf dans le travail de M. Orcel ses analyses n'ont pas été prises en considération. Les nouvelles expériences chimiques qu'il a faites ont cependant aussi une importance sérieuse, non moins grande que ses analyses si exactes

facilite la compréhension de l'analogie entre les chlorites, le kaolin et les micas (§ 21—22).

Ainsi la différence de structure chimique entre les chorites et les alumosilicates kaoliniques est très nette.

Les chlorites sont souvent, peut-être toujours, colorés.

Leur coloration est probablement différente de celle des alumosilicates kaoliniques.

Pour pouvoir s'orienter dans ce problème très complexe et très peu étudié je ne tiendrai pas compte pour l'instant des chlorites et de leur coloration¹⁾.

Je ne discuterai ici que la fonction chromophore des alumosilicates kaoliniques, nettement distincts des chlorites, car la structure du chromophore semble se dégager nettement pour eux et peut être établie par un grand ensemble d'observations précises.

IV. Les alumosilicates kaoliniques et leur fonction chromophore.

§ 17. Tous les alumosilicates kaoliniques, artificiels et naturels, peuvent être ramenés comme je l'avais indiqué maintes fois aux composés des formules générales suivantes:

1. Les anhydrides: $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$ où $n = 0, 1, 2, \dots$
2. Les hydrates: $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n-1}(HO)_2$ où $n = 0, 1, 2, \dots$
3. Les sels: $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n-1}(MO)_2$ où $n = 0, 1, 2, \dots$
 $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n-1}(MO_2)$

où

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\overset{I}{M} = K, Na, Li, \dots$$

$$\overset{II}{M} = Ca, Mg, \dots$$

Tous ces composés n'ont pas de coloration nette; ils sont incolores, en poudre ils sont blancs.

Ce complexe $Al_2Si_2O_7$ présent dans tous ces corps demeure inaltérable, à travers tous les nombreux changements chimiques à des

1) Déjà en l'année 1901 j'avais attiré l'attention sur la coloration nettement différente que donne le chrome dans les alumosilicates kaoliniques et les chlorites. Je considère encore aujourd'hui que cette réaction exprime nettement la différence de structure de ces corps. La présence du chrome dans les alumosilicates kaoliniques (dans le noyau kaolinique) se manifeste par la couleur verte de ces composés (les tourmalines, les grenats etc.), tandis que les chlorites chromifères ont une coloration nettement rose (les rhodochromes etc.).

températures basses et élevées (dans les limites de plus de 1000 degrés) à de petites et à de grandes pressions (dans les limites de plus de 3000 atmosphères), dans les réactions pneumatolythiques et hydrothermales ainsi que dans les solutions et les fusions et les magmas — nous fait supposer que ce complexe (existant aussi à l'état libre) possède une structure particulièrement stable.¹⁾

Me basant sur cette stabilité exceptionnelle j'ai supposé que les alumosilicates kaoliniques possédaient une structure en forme d'anneau fermé, que j'ai appelé noyau kaolinique. Dans beaucoup de cas les réactions chimiques indiquent nettement l'existence de complexes plus grands, formés par l'agglomération de noyaux élémentaires. C'est surtout une vaste classe des réactions chimiques qui se produisent par addition de différents composés aux sels alcalins (ou alcalinoterreux) de l'acide kaolinique — $H_2Al_2Si_2O_8$, par exemple les sodalites $p\ Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot NaCl$ ou sodalites hydratés $m\ Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot NaClH_2O$ etc.

Dans la langue scientifique de l'époque (1891—1901) on pouvait considérer ces noyaux et leurs « agglomérations », comme des molécules — analogues aux composés connus de la chimie du carbone, par exemple aux noyaux aromatiques.

Rien, cependant, n'exige à présent une telle analogie quand on sait que les molécules n'existent pas dans les alumosilicates à l'état solide. La même propriété de résistance chimique peut avoir ici une autre expression.

Car le « noyau » — $Al_2Si_2O_7$ ou plus généralement $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$ (par exemple pour les feldspaths — $Al_2Si_6O_{15}$) indique seulement l'existence immuable au cours de réactions chimiques — qui en théorie sont innombrables et en réalité ont été observés par milliers — des relations entre les atomes de $Al : Si : O$ égales à $2 : 2 : 7$ (ou $2 : 2 + n : 7 + 2n$).

Le plus simple est de se représenter ces atomes, dont les rapports restent intacts au cours des réactions chimiques, comme des édifices atomiques fondamentaux, stables, comme des complexes d'atomes (Gitterträger de E. Herlinger)²⁾, liés entre eux par des forces chimiques en forme de « noyaux », d'anneaux d'atomes. Les réactions chimiques courantes ne peuvent pas briser les anneaux de ces corps, contenant au moins 11 atomes.

Dans les structures des cristaux des alumosilicates, qui présentent des systèmes illimités d'atomes, distribués dans l'espace selon les lois de la symétrie et retenus entre eux à l'état d'équilibres stables par les

1) W. Vernadsky, Geochemie 1930, p. 443.

2) E. Herlinger, Fortschr. d. Miner. 13, 1929.

forces atomiques chimiques, on doit admettre l'existence de parties stables de ces édifices formés par les complexes $[Al_2Si_2O_7]^m$, $[Al_2Si_4O_{11}]^m$, $[Al_2Si_6O_{15}]^m$ etc. — selon les anhydrides kaoliniques.

L'observation confirme cette déduction. Le noyau kaolinique comparable aux alvéoles d'une ruche représente le trait essentiel de la structure (Gitterträger de E. Herlinger), déduite de l'analyse roentgenométrique, des feldspaths¹⁾; les mêmes structures se retrouvent dans les autres alumosilicates kaoliniques (dans le groupe de néphéline, outremer, zéolithes etc.), bien qu'on ne l'indique pas généralement dans les descriptions²⁾.

Je ne peux que mentionner ici ce fait³⁾.

On rencontre le noyau kaolinique à l'état libre sous forme de leverrierite — $Al_2Si_2O_7$ aq⁴⁾ et il se forme facilement en chauffant le kaolin ($H_2Al_2Si_2O_8H_2O$) jusqu'à 440° en formant $Al_2Si_2O_7$ anhydre (métanakrite de F. Rinne).⁵⁾

Il est indubitable qu'en partant de la métanakrite $Al_2Si_2O_7$, ou de la leverrierite, c'est à dire du noyau kaolinique on peut obtenir tous les alumosilicates de structure kaolinique sans exception, quelle que soit leur complexité.

La leverrierite naturelle, l'alumosilicate le plus simple de cette famille, et les alumosilicates les plus complexes, comme par exemple la tourmaline ou la scapolite sont généralement tous nettement liés entre eux dans l'écorce terrestre par des transitions (réactions) chimiques.

L'absorption de la chaleur est caractéristique (et unique parmi les alumosilicates) pour la formation du noyau kaolinique. L'effet négatif thermique a été quantitativement déterminé par D. Tschernobajeff et S. Wologdine en 1912 et leur détermination a été confirmée en 1929 par E. Klever et G. Kordes.⁶⁾

Cet effet thermique négatif de la formation de ce complexe atomique

1) E. Schiebold, N. Jb. Min. 64, 275. 1931.

2) Cf. W. Bragg, I. c. 1932, p. 28, E. Schiebold, I. c. 1934, p. 301, 312.

3) On n'indique généralement pas l'existence des complexes alumosiliceux, du squelette alumosiliceux, qu'est le noyau kaolinique car on ne se rend pas compte de l'importance chimique des atomes d'aluminium et néglige l'étude des fonctions chimiques des alumosilicates, cf. § 22.

4) L'eau se dégage complètement au dessous de 300° C.

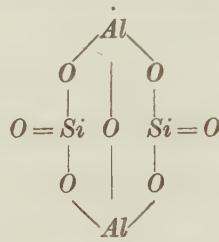
5) W. Vernadsky, C. r. de l'Acad. Sc. de Leningrade 1923, p. 27 (en russe). W. Vernadsky, Geochemie 1930, p. 96, 111.

6) S. Wologdine et D. Tschernobajeff, C. r. (Paris) 154, 2061. 1912. Извѣстія Донск. Политехн. Института. I. Нов. 1912, p. 60. G. Kordes u. E. Klever, Veröff. aus Kaiser-Wilhelm-Inst. für Silikatforschung 3. 1929—1930.

— de $Al_2Si_2O_7$ — «du noyau kaolinique» semble jouer un grand rôle dans le régime thermique de notre Globe¹⁾.

L'étude de l'eau du kaolin et de ses propriétés ainsi que de la constitution des chlorites m'a obligé d'admettre en 1930 une nouvelle structure de ce noyau. J'y considérais longtemps l'aluminium comme trivalent — cependant l'étude plus approfondie des propriétés purement chimiques du kaolin m'obligèrent d'admettre dans ce cas l'existence des valences supplémentaires de Werner²⁾.

En tenant compte d'une telle tetravalence de l'aluminium le noyau kaolinique le plus simple sera représenté par la formule suivante³⁾.



Une telle déduction trouve maintenant une confirmation inattendue, car les atomes d'aluminium dans les alumosilicates à l'état solide doivent posséder la valence supplémentaire de Werner.

Les anhydrides kaoliniques, leurs hydrates et leurs sels donnent très facilement des composés très stables avec d'autres groupes d'éléments avec des radicaux de structure déterminée, en conservant le noyau kaolinique intact dans sa partie essentielle.

Les composés de cette espèce — produits d'addition aux alumosilicates kaoliniques — donnent des corps colorés.

§ 18. L'étude des produits d'addition des alumosilicates kaoliniques me semble être un problème urgent. Dans ce groupe de corps on doit chercher des colorants qui peuvent acquérir une grande importance.

Un de ces colorants a depuis longtemps attiré l'attention: c'est l'outremer; il a déjà aujourd'hui une importance pratique toujours croissante.

1) Cf. W. Vernadsky, Die Naturwissenschaften in der Sowjet-Union. Hrsg. von O. Vogt 1929, p. 337; s. Geochemie 1930, p. 418.

2) Il est possible que l'aluminium peut avoir six valences, comme le supposent Wahl et Jakob. Mais dans les chlorites il faudra peut-être accepter des valences supplémentaires pour le Si. Il n'est pas certain que si les six valences de l'aluminium soient suffisantes pour expliquer la structure des chlorites.

3) Cf. W. Vernadsky, Geochemie 1930, p. 309.

Il existe un grand nombre de travaux sur l'outremer et sa structure; on a obtenu dernièrement de nouveaux composés du même type¹⁾.

Les théories sur la coloration des outremers sont contradictoires et elles n'admettent pas toujours que cette coloration est une fonction chimique de leur structure. Les outremers qui sont toujours des produits d'addition des alumosilicates kaoliniques²⁾, ne sont pas en général placés dans le cadre de leurs analogues chimiques. C'est d'autant plus étrange que l'étude des outremers aux rayons X a démontré d'une part chez eux l'existence de fait du noyau kaolinique (Jaeger) et d'autre part l'analogie profonde de structure de ce noyau avec celui des zéolithes (W. Taylor)³⁾.

Se basant sur les faits de la chimie des alumosilicates, et sur ce fait que seuls les produits d'addition au noyau kaolinique sont colorés, et que la coloration de ces produits change dans un ordre soumis à des lois déterminées, on peut émettre une hypothèse, qui, semble-t-il sera susceptible d'être un guide important dans la synthèse des alumosilicates colorés.

C'est l'hypothèse suivante: le noyau kaolinique a une fonction chimique chromophore; quand on introduit dans un alumosilicate, qui contient le noyau kaolinique (dans les hydrates, anhydrides ou sels) d'autres groupes d'éléments chimiques, étrangers à cet alumosilicate, — c'est à dire lors de la synthèse d'un produit d'addition à l'alumosilicate kaolinique — il peut se former un corps coloré, un colorant alumosilicique déterminé.

Si, comme dans le cas présent, le corps contenant le chromophore (le noyau kaolinique) est incolore, les différentes colorations de ce corps dans le spectre visible se feront dans des conditions déterminées et pourront être prévues lors de la synthèse des produits d'addition.

1) Voir la bibliographie et la mise au point chez J. Mellor, A comprehensive treatise in inorg. a. theor. chemistry. **6**, 1925 (pass.). Cf. F. Jaeger (et ses collaborateurs) Versl. Akad. Wet. Amsterdam **36—37**. 1927—1928. F. Jaeger, Trans. Faraday Soc. **25**, 320. 1929. F. Jaeger, Fisher Baxter Lecturship of Cornell Univ. New York 1930, p. 430.

2) Il est évident que je ne parle ici que des alumosilicates. On appelle aujourd'hui «outremers» les colorants siliceux qui n'ont rien de commun avec les alumosilicates.

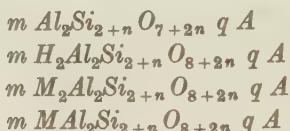
3) Cf. W. L. Bragg, I. c. 1932, p. 30. L'existence de ce noyau (un des Gitterträger de E. Herlinger) se dégage clairement dans des modèles et dans des figures.

On peut se servir ici largement de l'expérience de la chimie des colorants organiques, qui donne lieu à d'intéressantes indications.

On peut faire déjà aujourd'hui les observations générales suivantes.

§ 19. Les produits d'addition des alumosilicates ont été groupés par moi en 1901 et 1912.

On peut reporter les produits d'addition entre les anhydrides, les hydrates et les sels, dont les formules générales seront:



où m peut être égal à 1, 2, 3, 4, 5 . . . 8 (et davantage), et A est égal à 1 où 2.

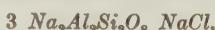
Autrement dit, lors de la formation des produits d'addition les noyaux kaoliniques peuvent s'unir entre eux en grands agglomérats, tandis que le nombre «des radicaux» d'addition A semble être très limité, est égal à 1 où à 2¹⁾.

La structure des produits d'addition aux alumosilicates kaoliniques n'est malheureusement pas étudiée systématiquement et il y a là un champ d'études presque inexploré.

Il est important de remarquer que la formation de ces produits d'addition est liée à l'apparition nette des produits très colorés par la combinaison de produits primitifs incolores.

Le phénomène est surtout étudié pour les minéraux dans lesquels la couleur est généralement masquée, d'une part par suite de la formation

1) Le problème principal dans l'étude de la structure des produits d'addition est la détermination de A , du radical, comme il est commode de l'appeler. Je pensais autrefois qu'il était lié aux atomes du silicium par l'intermédiaire de l'oxygène (voir Vernadsky, *Минералогия II*, 1912) mais l'admission de valences supplémentaires fait ressortir les atomes de l'aluminium, dont le nombre s'élevant à deux se trouve en plein accord avec le nombre maximum des radicaux. «Les radicaux» des produits d'addition auxquels se rapportent les colorants kaoliniques, exigent une étude expérimentale approfondie. Il est évident que les composés chimiques qui se retrouvent (lors de la synthèse des produits d'addition) dans le radical A , sont disassociés. Ainsi par exemple dans la sodalite (bleu)



dans le radical $NaCl$, les atomes du sodium et du chlore peuvent ne pas être liés. Les propriétés de $NaCl$ ne se manifestent dans ce composé nulle part.

Je ne veux pas entrer ici dans l'examen de ces problèmes: ils seront résolus par l'expérience et par le raisonnement et non par le raisonnement seul.

de mélanges isomorphes (solutions solides de composés colorés), et de l'autre par diverses solutions colorantes d'un autre genre.

Mais pourtant, tenant compte de tous ces mélanges, et se servant des synthèses de composés artificiels chimiquement purs, il devient évident que la formation de composés colorés provient de composés primitifs incolores, souvent si simples, que le lien de la coloration avec la structure de l'alumosilicate ne peut laisser de doute. On a décrit une série de synthèses et d'essais chimiques en relation avec la production des outremers artificiels, mais on introduisait très souvent dans ces essais sinon généralement, des corps colorants étrangers au radical *A*; ces synthèses, comme on l'observe dans les cas de minéraux de l'écorce terrestre, ont été formées dans des conditions, où la fonction chromophore du noyau kaolinique avait été masquée.

Il n'a pas encore été fait d'expériences avec des matières pures.

Il suffit de citer comme exemple de coloration des produits d'addition aux sels de l'acide kaolinique, la famille de la nephéline¹⁾.

Noyau	Radical <i>A</i>	Couleur
Sodalites <i>p</i>	$Na_2Al_2Si_2O_8$	$NaCl$ bleu
Hackmannites	»	Na_2S $NaCl$ rouge violet
Lazurites (outremers)	»	Na_2S $NaHS$ bleu
Hauynes	»	Na_2SO_4 »
Cancrinites	»	Na_2CO_3 $NaHCO_3$ $CaCO_3$ jaune rouge rose

Une telle coloration due à la structure se manifeste dans les epidotes, les grenats, les idiocrases, les prehnites, les cordiérites, les lawsonites, les béryls etc., dans tous les produits d'addition aux alumosilicates kaoliniques.

On la retrouve dans les micas, le fait qui doit nous intéresser au point de vue de la différence qui existe entre les micas et les néphélines par exemple dans la structure de leur noyau kaolinique déterminée au moyen des rayons X.

1) В. Вернадский. Минералогия. II. м. 1912, p. 444.

§ 20. Dans tous ces corps nous avons un groupe chromophore $Al_2Si_2O_7$ et ensuite le radical A , qui dans les conditions de l'écorce terrestre correspond aux: H_2O , $NaCl$, CaO , $CaCO_3$, NaS , $NaHCO_3$, Na_2SO_4 etc. L'expérience démontre la grande variété des composés qui peuvent former ces radicaux. La synthèse a beaucoup augmenté leur nombre, et entre autres elle a trouvé parmi eux les composés organiques, les plus variés. La voie depuis longtemps indiquée par J.-J. Lemberg et S. Thugutt demande aujourd'hui à être attentivement suivie¹⁾.

Le groupe chromophore $Al_2Si_2O_7$ nous paraît incolore, mais il est évident que si l'hypothèse de son caractère chromophore est correcte il doit être «coloré», au sens large du mot, c'est à dire doit posséder des bandes d'absorption dans la partie ultraviolette (ou infrarouge) du spectre. Son caractère blanc, incolore, transparent (diaphane) tient à ce que notre œil n'est pas sensible à la coloration liée à l'absorption des rayons au delà du spectre visible. Lors de la combinaison du complexe chromophore avec les radicaux, les bandes du spectre d'absorption doivent se déplacer dans l'étendue du spectre; on peut prévoir la direction du déplacement; un corps incolore (ayant des bandes d'absorption dans l'ultraviolet par exemple) — le complexe chromophore $Al_2Si_2O_7$ — pourra donner en se combinant avec le radical un corps coloré, dont les bandes d'absorption se trouvent dans le spectre visible²⁾.

C'est pourquoi l'assimilation du schéma représentatif du noyau kaolinique au chromophore est très simple et peut être vérifiée expérimentalement dans un laboratoire minéralogique bien outillé.

Le kaolin est un produit d'addition au noyau kaolinique, il doit donc donner des bandes d'absorption dans les parties ultraviolettes ou infrarouges du spectre. Le complexe chromophore lui-même, le kaolin déshydraté — doit posséder cette propriété d'une façon encore plus nette.

On sait, qu'en général les alumosilicates kaoliniques donnent des bandes d'absorption très nettes dans les parties ultraviolettes du spectre³⁾.

§ 21. Il me semble que les faits précis de la minéralogie et de la géochimie dans leur traitement chimique démontrent l'existence des

1) J. Lemberg, Z. geol. Ges. 1877, 1878, 1885. C. Тугутъ, Минералог. очерки. В. 1891. S. Thugutt, Mineralchem. Studien. D. 1891. Pour les nombreux travaux de Lemberg voir la bibliographie et l'exposé fait par H. Schneider-höhn, N. Jb. Min. 40, 169. 1916.

2) Les analogues de $Al_2Si_2O_7$ doivent être colorés, ainsi $Fe_2Si_2O_7$ (l'acide $H_2Fe_2Si_2O_8$, quelques nontronites), est jaune pâle, $Cr_2Si_2O_7$ donne des sels verts.

3) On le voit déjà nettement dans le premier travail expérimental systématique russe du prof. V. Agafonoff (Schriften d. Russ. Mineral. Ges. 39. 1902).

propriétés des alumosilicates — dans leurs phases solides aussi — qui doivent se retrouver dans les structures cristallochimiques, déterminées à l'aide des rayons X. En discutant ces structures on doit prendre en considération les grands traits des propriétés chimiques qui peuvent être constatés par l'étude des réactions chimiques (pour les alumosilicates dans l'état actuel de la science, par les études minéralogiques et géochimiques en premier lieu).

Trois propriétés spécifiques pour différents alumosilicates nous occupent ici: 1) la fonction chromophore, 2) la fonction acide, 3) les différentes fonctions des hydroxyles (de l'eau).

Je me suis efforcé de démontrer que la fonction chromophore était liée à l'existence du noyau kaolinique, du complexe $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$ (où n peut correspondre au zéro où aux nombres entiers dans les limites 1—10).

La coloration des alumosilicates existe à l'état solide et, il est possible, qu'elle soit liée à cet état. On doit donc distinguer ces complexes dans les structures stéréochimiques roentgenométriques de tous les alumosilicates kaoliniques.

J'ai déjà indiqué que par cette méthode le noyau kaolinique se retrouvait réellement dans toutes les structures, qu'on nomme quelquefois structures «du type feldspath». Ce nom a été donné par F. Machatschki (1928)¹⁾ et E. Schiebold, indépendamment des considérations, que je prends pour base de mon étude. Tous les alumosilicates qui entrent dans ce type de Machatschki, admis par E. Schiebold et par W. L. Bragg, appartiennent aux alumosilicates kaoliniques (béryl également, comme le pensait Machatschki)²⁾. Dans ce groupe le noyau kaolinique a été constaté pour les feldspats, noséans, outremers, analcime et autres zéoliths, hauyne, cordiérite, sodalite, néphéline, encryptite, scapolite³⁾.

On doit s'attendre à ce que les études ultérieures augmenteront la coïncidence entre les déductions, tirées des réactions chimiques, et l'observation des structures solides réelles.

Le noyau kaolinique si net dans les réactions chimiques se retrouve

1) F. Machatschki, Ctbl. Min. 1928, p. 97. Cf. p. 104.

2) W. L. Bragg, (l. c. 1932, p. 29) donne une autre structure au beryl (p. 25—26). Cependant la structure «kaolinique» du complexe $Al_2Si_2O_7$, y existe. Le beryl correspond à un produit d'addition au sel glucinique de cet anhydride. Sur la structure de beryl — W. Vernadsky, Travaux du Musée Minéral. de l'Acad. des Sciences de Pétersb. 4. p. 1908. Минералогия. II. M. 1912. 456.

3) E. Schiebold, l. c. 1931, p. 300 s., 312 s. W. L. Bragg, l. c. 1932, p. 28, 76.

réellement dans les équilibres stéréochimiques de l'état solide des mêmes alumosilicates.

Il existe cependant quelques minéraux, qui appartiennent chimiquement aux alumosilicates kaoliniques et dont la structure stéréochimique roentgenométrique semble être très différente des feldspaths.

Ce sont les micas — les micas les plus simples entre autres — les micas blancs (muscovites, lépidolites etc.) et les kaolins.

On ne peut pas avoir de doute au sujet de l'existence chez eux du noyau kaolinique.

Pour les micas il semble certain que leur couleur doit être due à la même cause si la fonction chromophore du noyau kaolinique est admise. Car les micas (et le kaolin) sont des produits d'addition au noyau kaolinique. Les couleurs de la lépidolite, de la phlogopite, des micas noirs pauvres en fer trivalent ou privés de celui-ci etc. sont tellement frappantes que chaque hypothèse qui leur donne une explication unique et les met dans un vaste groupe de corps (produits d'addition aux alumosilicates kaoliniques) ayant la même propriété doit être prise en considération lors de la discussion de leurs clichés obtenus aux rayons X.

Pour moi leur coloration est une conséquence de leur structure; la couleur blanche du kaolin doit avoir une explication spéciale.

Le noyau kaolinique doit donc exister dans les micas et les kaolins.

Cependant les équilibres stéréochimiques représentent la distribution des atomes dans les cas où ces atomes construisent l'état homogène solide. Les micas et les feldspaths au point de vue de l'état solide représentent morphologiquement des antipodes: leur structure doit être la plus différente nonobstant leur profonde similitude chimique. La propriété d'un clivage parfait suivant une seule direction, c'est à dire la distribution toute spéciale des forces de cohésion, doit sauter aux yeux et peut en première approximation masquer la similitude chimique.

Il existe encore une autre propriété, absente chez les feldspath et leurs analogues stéréochimiques et qui caractérise les micas et le kaolin — c'est l'eau (atomes de H) qui entre dans le radical A de ces corps et dont la fonction elle-même est inconnue (§ 16).

La position des atomes qui correspondent à une telle eau dans le kaolin et les micas ne peut pas être déterminée avec précision dans les clichés obtenus à l'aide des rayons X. Sa position dans les roentgenogrammes stéréochimiques est d'une importance capitale.

Les roentgenogrammes stéréochimiques des micas et du kaolin ne peuvent pas encore être considérées comme des constructions empiriques. Elles ne peuvent pas être comparées à celles du type du feldspath. Les

modèles et les formules sont trop théoriques et sont des constructions, qui exigent encore une vérification expérimentale.

Je me permets cependant de faire une remarque au sujet de quelques unes de ces représentations.

On retrouve dans ces roentgenogrammes (L. Pauling)¹⁾ des analogies chimiques de structure dans de tels corps comme le talc*, la pyrophyllite*, la phlogopite*, la muscovite*, la margarite, les chlorites, le kaolin*, les serpentines, le brucite, l'hydrargillite. Il est utile d'avoir en vue qu'il n'existe aucune réaction chimique, qui lierait ces corps si différents. Les alumosilicates kaoliniques (marqués par un astérisque*) peuvent donner du kaolin. Il existe aussi des réactions génétiques entre les serpentines, la brucite, le talc. Mais en somme le talc, les chlorites, la pyrophyllite, la phlogopite, la muscovite, la margarite sont au point de vue chimique profondément différents.

Tous ces minéraux possèdent seulement les propriétés communes suivantes: un clivage parfait, des cristaux aplatis par rapport à ce clivage et une grande richesse en eau de constitution. Les minéraux soulignés semblent contenir de l'eau, que donne des groupes hydroxyls d'une fonction chimique inconnue.

L'étude de la fonction de l'eau des micas et du kaolin par les réactions chimiques et la détermination de sa position dans les structures roentgenométriques stéréochimiques sont deux problèmes urgents.

Je ne peux pas traiter ces problèmes ici, mais il faut prendre en considération ces particularités chimiques quand on discute la forme du noyau kaolinique (c'est à dire l'édifice $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$) dans ces corps en comparaison avec les feldspathoides.

Ces corps à clivage parfait suivant une seule direction doivent avoir à l'état solide des particularités de structure qui peuvent être reconnues par l'analyse aux rayons X, mais jusqu'à présent ne le sont pas.

§ 22. Une fonction chimique doit encore être prise en considération dans la structure cristallochimique. C'est celle que j'ai appelée fonction acide.

D'une manière ou d'une autre, l'édifice des anhydrides acides (ou basiques) doit se distinguer nettement dans les structures roentgenométriques stéréochimiques de celles des hydrates, par exemple.

On ne tient pas compte en discutant les roentgenogrammes stéréochimiques des différentes propriétés chimiques des alumosilicates. En ne

1) L. Pauling, Pr. Nat. Acad. Washington 16, 578. 1930. W. L. Bragg, I. c. 1932, p. 73.

parlant que des composés plus simples, les anhydrides complexes, leurs hydrates et leurs sels neutres, il est évident que ces complexes chimiques doivent se distinguer par leur formule stéréochimique dans les structures cristallines pour les mêmes motifs, qui permettent de distinguer les uns des autres les anhydrides, hydrates et sels dans les molécules.

La répercussion de ces différentes fonctions chimiques sur la distribution et les propriétés des atomes dans leurs systèmes vectoriels solides est indubitable, car les minéraux à fonction d'anhydrides, par exemple exercent ces différentes fonctions chimiques à l'état solide. Ainsi par exemple la sillimanite — Al_2SiO_5 — est parfaitement analogue au quartz — SiO_2 — dans son action sur K_2CO_3 à une température plus basse que celle de leur fusion. Il se produit un dégagement des CO_2 et formation d'alumosilicate de potassium.

C'est un exemple, un fait pris au hasard d'une masse importante de faits analogues. Il existe une chimie des alumosilicates, dans laquelle les sels (orthose, leucite etc.) se distinguent nettement et fondamentalement des acides (les argiles) et des anhydrides (silliminate, leverrierite etc.). On ne peut pas — sans arriver à de fausses conclusions — en tenir compte.

On ne peut donc parler des ortho-ou métasilicates d'aluminium, comme le fait W. Bragg¹⁾ en discutant la structure des anhydrides (et non pas des sels) Al_2SiO_5 : le fait chimique cardinal de ces trois structures qu'on connaît (sillimanite, andalousite, disthène) est leur fonction acide, leur propriété de se combiner avidement avec les bases et de donner des sels.

Cette propriété acide des composés oxygénés de l'aluminium doit se manifester dans les structures stéréochimiques des alumosilicates.

Il me semble qu'elle se manifeste nettement. Elle se manifeste dans la profonde analogie chimique des atomes de l'aluminium et du silicium dans ces structures, qui distingue l'aluminium (et le fer trivalent) des autres métaux. L'aluminium (et le fer) semble chimiquement avoir encore une valence supplémentaire au sens de Werner. AlO_4 , AlO_2 — complexes stéréochimiques peuvent exister dans les alumosilicates comme analogues à SiO_4 , SiO_2 . Ils le peuvent non par suite de l'isomorphisme, mais par suite de leur fonction chimique analogue (fonction acide). La possibilité de substituer dans les nœuds des édifices cristallins les atomes de Si par des atomes de Al et vice versa est la manifestation la plus éclatante de la formation des anhydrides complexes Al_2SiO_5 , $Al_2Si_2O_7$ etc. C'est

1) W. L. Bragg, I. c. 1932, p. 21.

un cas de Gitterträger de E. Herlinger, dont l'étude générale plus approfondie doit donner des résultats très intéressants.

§ 23. Ce qui est le plus important aujourd'hui, c'est d'essayer de distinguer en cristallochimie les manifestations des fonctions acides des complexes oxygénés de celles de l'isomorphisme.

Le fait essentiel qui doit être étudié est la question suivante : l'aluminium (et le fer trivalent) peut-il, oui ou non, être remplacé dans le noyau kaolinique (ou dans les anhydrides complexes alumosiliceux en général) par un métal bivalent (par exemple par le magnésium) ? Il me semble que cela est très peu probable ou même impossible au point de vue chimique. Je crois que dans les cas étudiés — dans des conditions de pureté, d'homogénéité physique des cristaux (pas d'inclusions ni de «solutions» solides) — des tels faits n'ont pas été observés.

La possibilité elle-même du remplacement des atomes d'aluminium par des atomes de magnésium — dans des conditions déterminées dans les alumosilicates n'est pas impossible. En général l'histoire géochimique du magnésium en présence des atomes du silicium est caractérisée par des particularités très spécifiques et peu étudiées. Les propriétés spécifiques du magnésium (par exemple en comparaison avec le calcium) se manifestent aussi dans les alumosilicates¹⁾.

Mais cela peut avoir lieu dans des conditions spéciales. Par exemple les atomes d'aluminium peuvent être remplacés par des atomes de magnésium dans les radicaux *A* des produits d'addition aux alumosilicates kaoliniques.

Certes, dans ce terrain encore toujours peu étudié chaque négation doit être faite avec une grande prudence. Le remplacement de quelques atomes de l'aluminium par des atomes de magnésium dans le noyau kaolinique des anhydrides alumosiliceux paraît peu probable. L'anhydride complexe tel que Al_2SiO_5 est formé par des forces purement chimiques — les silicates magnésiens semblent lui être chimiquement très opposés. On ne peut donc parler d'un cas d'isomorphisme dans ce cas particulier — c'est la formation d'un complexe chimique.

Ainsi le fait essentiel au point de vue chimique — la formation de complexes alumosiliceux — se retrouve dans les édifices cristallins roentgenométriques dans l'identité stéréochimique des atomes de l'aluminium et du silicium. C'est une autre expression de l'identité de la fonction chimique acide de leurs oxydes.

La fonction chimique des hydrates alumosiliceux doit aussi se mani-

1) W. Vernadsky, Geochemie 1930, p. 121.

fester dans ces édifices. Nous ne pouvons maintenant que l'indiquer, elle doit se manifester dans le caractère de l'eau (dans les hydroxyls). Mais l'existence de l'acide kaolinique colloïdale, obtenu par N. Below (§ 1) détermine l'existence du caractère acide des hydroxyls à l'état solide, car dans l'acide kaolinique colloïdale se manifestent les propriétés chimiques de ses micelles — c'est à dire d'une manière ou de l'autre — de leurs édifices cristallins.

§ 24. Encore quelques mots sur le grand changement de nos idées sur l'isomorphisme qui se produit grâce à la création de la nouvelle cristallochimie et en partie grâce aux grands progrès de la compréhension des structures de silicates, corps chimiques très complexes.

Les idées sur l'isomorphisme se transforment. Elles sont cependant encore en cristallochimie dans un état labile et il est très probable que les faits où l'on voit la manifestation de l'isomorphisme sont en partie la conséquence d'un phénomène de tout autre ordre. Il en est ainsi par exemple, il me semble, des anhydrides alumosiliceux (§ 17).

Mais les anciennes idées sur l'isomorphisme devront être profondément changées, c'est certain. La chimie des alumosilicates doit être revisée à un point de vue nouveau qui commence à prévaloir en cristallochimie.

Le plus important est le changement qu'il faudra introduire dans les séries isomorphes des éléments chimiques, déduites empiriquement en premier lieu de l'étude des réactions chimiques de l'écorce terrestre¹). La cristallochimie y introduit des changements très importants qui ne sont pas encore coordonnés théoriquement.

Les séries géochimiques isomorphes deviennent plus complexes. On devra y introduire des changements, mais le fait de leur existence subsistera, car ces séries sont une généralisation empirique, appuyée par un immense ensemble d'observations précises.

Il est important de noter, sans y insister ici que ces séries commencent à se dégager dans un autre grand complexe de phénomènes de l'écorce terrestre, dans la biogéochimie. Il en est ainsi par exemple de la série très importante du magnésium :



On devra en tenir compte au moment de la révision de ces séries.

Reçu le 19^{me} septembre 1932.

1) W. Vernadsky, История минералов земной коры. I. A. 1923. стр. 192.

2) W. Vernadsky, С. г. 175, 383. 1922.

The Structures of the Fibrous Zeolites.

By

W. H. Taylor and C. A. Meek-Manchester and W. W. Jackson-Aberdeen.

(With 6 figures.)

I. Introduction.

The zeolites are very interesting to both chemist and crystallographer, but the extreme complexity of these minerals has been a serious handicap in all investigations undertaken before X-ray analysis revealed the general principles determining all silicate structures.

A detailed examination of the zeolite collection at the British Museum is now being carried out by M. H. Hey and F. A. Bannister (1) under the direction of Dr. L. J. Spencer, and it is confidently expected that much of the confusion encountered in the literature of zeolites will be removed by the systematic application of chemical, optical and X-ray methods to the same specimens.

One zeolite structure (analcite (2)) has been described completely, and it is possible to state the principal structural features of zeolites with some confidence. It is probable that all are based on continuous networks of linked (SiO_4) and (AlO_4) tetrahedra, so that every oxygen atom is common to two tetrahedra and the chemical composition of the network is $(Si+Al)_xO_{2x}$. In such a network, if no aluminium is present the composition is SiO_2 , the valencies balance, and the crystal is one of the forms of silica; if aluminium is present, the network is negatively charged and forms a three-dimensional anion, and valencies are balanced only when the appropriate number of extra cations (such as sodium or calcium) is placed within the network. In zeolites a considerable amount of water is also located within the network, and in view of the more or less well-marked dehydration and base exchange properties possessed by all zeolites, it is reasonable to suppose that the extra cations and the water molecules are not essential to the rigidity of the structure. The determination of a zeolite structure thus comprises two stages: the tetrahedron framework must first be found and afterwards the positions of the relatively loose constituents which lie within the framework. The

first stage is often simple, the second is likely to be difficult because the structures are very open.

Reference has already been made to the structure of analcite. Pauling (11) has described the tetrahedron framework on which the natrolite structure is based, and has stated that "the sodium ions and water molecules occupy certain positions between the strings (of tetrahedra) such that the minimum $Na-O$ and H_2O-O distances are about 2.6 and 3.2 Å respectively". At the time of publication (July 1930) further details were promised, but as nothing has appeared at the present time (July 1932) we have thought it worth while to resume the work on natrolite (interrupted when Pauling's original paper appeared) and to publish a detailed description of the structure which we have found, together with the experimental data on which we base our conclusions. Wyart (8) has found the unit cells and space groups of natrolite and thomsonite, Hey and Bannister (9) have made a series of most interesting measurements on natural and substituted thomsonite and natrolite; Halla and Mehl (10) have determined the unit cell and space group of natrolite, and Rinne (7) has examined, by means of Laue photographs, the alterations produced when scolecite is dehydrated.

Other zeolites which have been examined are heulandite (Parsons (4) and Wyart (5)) and chabazite (Wyart (6)), but in both cases only unit cells and space groups have been determined.

The present paper describes the structures of natrolite and thomsonite and suggests probable structures for scolecite and mesolite; these four crystals commonly grow in the form of needles or in fibrous aggregates.

II. Natrolite¹⁾ $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$.

(i) The unit cell and space group.

Natrolite is orthorhombic and pseudotetragonal, with axial ratios $a:b:c = 0.98:1:0.35$. We have used Martin's method (12) to test for pyroelectricity, and find that electric charges appear on the (001) faces, so that the c axis is polar. In agreement with this, Hey (9) has

1) Our data was obtained from a crystal of unknown origin; afterwards Dr. L. J. Spencer very kindly supplied us with natrolite from the B. M. collection (specimen labelled B. M. 1914, 276, from Puy de Marmant, Puy-de-Dôme, France) which gave photographs similar to those previously obtained. This material and the substituted natrolites to be discussed later, were analysed by M. H. Hey (9), and at the same time the optics and specific gravity were determined.

observed natural etch figures which indicate hemimorphic symmetry with the c axis polar.

The unit cell has been measured by Pauling (11), Wyart (8), Halla and Mehl (10), and by Bannister and Hey (9), and all the published values agree with those which we have obtained from rotation photographs.

$$a = 18.3 \pm 0.1 \text{ \AA}, \quad b = 18.6 \pm 0.1 \text{ \AA}, \quad c = 6.57 \pm 0.02 \text{ \AA}.$$

This unit cell contains eight molecules of composition $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_2\text{O}$.

All observers agree that the lattice is face centred, but there is some disagreement as to the correct choice of space group. Pauling and Wyart give C_{2v}^{19} but Halla and Mehl report the presence of reflections 402, 802, 204, 024, 028 (which are forbidden by C_{2v}^{19}) and conclude that C_{2v}^{18} is the space group. Bannister and Hey have taken long exposure photographs and have observed reflections 042, 402, 082, 802 (all very weak).

We have not observed any of the reflections quoted above, perhaps because of insufficient exposure, but with a natrolite crystal of unknown origin we have observed the reflection 12.0.2; otherwise all reflections $(0kl)$ and $(h0l)$ are absent unless $(k+l)$ and $(h+l)$ respectively are multiples of 4.

We conclude that the balance of evidence favours the choice of C_{2v}^{19} as the space group, although certain forbidden reflections are reported. These reflections may be due to local peculiarities in the various specimens used, or may indicate that the apparently orthorhombic symmetry of the crystal is only pseudo-symmetry, the true structural symmetry being either monoclinic or triclinic. In any case we shall see that a structure based on C_{2v}^{19} explains satisfactorily the observed intensities of reflection.

The symmetry elements of C_{2v}^{19} are arranged as follows:

Digonal rotation axes: $[001]_{00}$ $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ $[001]_{\frac{1}{2}0}$ $[001]_{0\frac{1}{2}}$
 $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$

Digonal screw axes: $[001]_{\frac{1}{2}0}$ $[001]_{0\frac{1}{2}}$ $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$
 $[001]_{0\frac{1}{2}}$ $[001]_{0\frac{1}{2}}$ $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$

Glide planes: $(010)_{\frac{1}{4}}$ $(010)_{\frac{1}{4}}$ glide $\frac{a}{4} + \frac{c}{4}$; $(100)_{\frac{1}{4}}$ $(100)_{\frac{1}{4}}$ glide $\frac{b}{4} + \frac{c}{4}$;
 $(010)_{\frac{1}{4}}$ $(010)_{\frac{1}{4}}$ glide $\frac{a}{4} + \frac{c}{4} + \frac{c}{2}$; $(100)_{\frac{1}{4}}$ $(100)_{\frac{1}{4}}$ glide
 $\frac{b}{4} + \frac{c}{4} + \frac{c}{2}$.

An atom in the general position is converted by the operation of the symmetry elements into a group of 16 equivalent atoms; if the atom occupies a special position on a digonal rotation axis it is converted into 8 equivalent atoms.

(ii) The tetrahedron framework.

Inspection of the photographs from which we obtained our data shows that natrolite is pseudo-tetragonal structurally as well as dimensionally, and the nature of the tetrahedron framework of the natrolite structure is easily deduced if the forty tetrahedra are supposed identical and the unit cell symmetry tetragonal. The framework found in this way satisfies the space group C_{2v}^{19} and referred to the orthorhombic cell with these symmetry elements includes one group of 16 equivalent aluminium atoms, one group of 16 and one group of 8 silicon atoms and five groups of 16 oxygen atoms. The tetrahedra form very strong chains parallel to the c axis and the chains are linked together laterally by oxygen atoms each common to one SiO_4 and one AlO_4 tetrahedron, as described by Pauling. Fig. 1 shows how a single chain or string of tetrahedra is built up, and Fig. 2 shows how the chains are linked to form the complete framework; from this diagram it is clear that long channels between the chains pass through the crystal parallel to the c axis.

(iii) The sodium ions and water molecules.

The only special 8-fold positions in the space group C_{2v}^{19} are on digonal rotation axes, and since each digonal axis passes through the centre of a string of tetrahedra, the sodium ions and water molecules cannot lie on these axes. They must therefore form two 16-fold groups of atoms in general positions.

In seeking possible positions for these atoms, it is useful to bear in mind that the structure is pseudotetragonal, because this limits the number of arrangements which are geometrically possible. There is ample space between the strings of tetrahedra and it is possible to find several reasonable ways of arranging sodium ions and water molecules which give tetragonal symmetry. To decide which is correct it is necessary to test by comparison of observed and calculated intensities of reflection. For this purpose reflections of type $(hk0)$ are suitable, because they are easily calculable and because the third parameter parallel to c is easily determined if the parameters parallel to a and b are fixed. It is difficult to decide whether a given atomic arrangement can explain

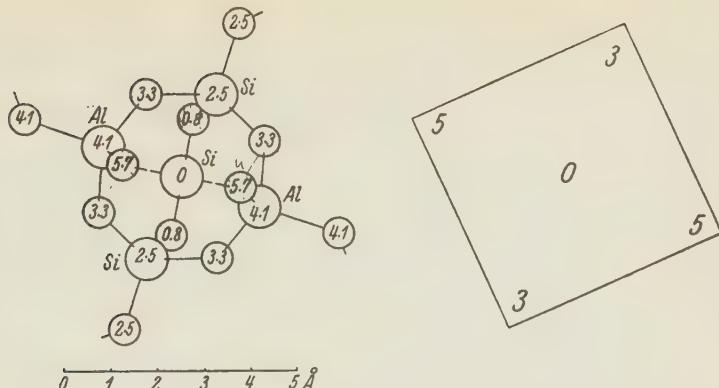


Fig. 1. A single chain or string of tetrahedra, viewed along the c -axis. On the left the heights of the individual atoms above the base of the unit cell are given in \AA . On the right is a diagrammatic representation of the same chain, the heights of the silicon and aluminium atoms being given as multiples of $\frac{c}{8}$.

$$\left[3\frac{c}{8} = 2.5 \text{ \AA}, 5\frac{c}{8} = 4.1 \text{ \AA} \right].$$

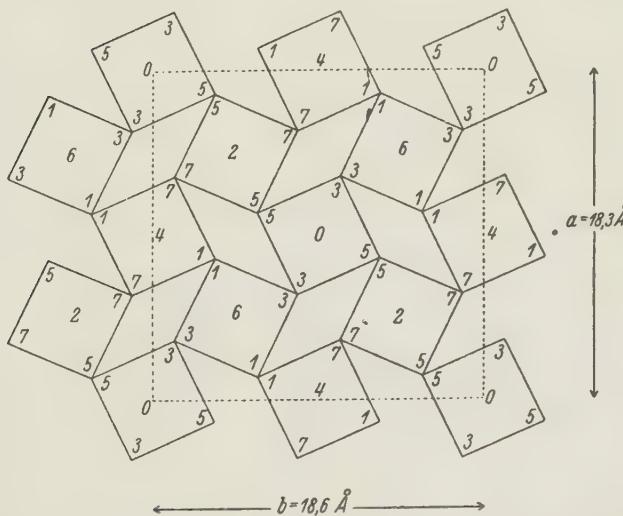


Fig. 2. Linkage of the tetrahedron chains in the unit cell of natrolite. Each square represents a complete chain, the heights of the silicon and aluminium atoms above the base of the unit cell being given as multiples of $\frac{c}{8}$. This diagram should be compared with Fig. 1.

the experimental data, because a slight rotation of the tetrahedron strings (which contain 120 atoms) may produce big alterations in the calculated F values and so mask the effect of the sodium ions and water molecules which are relatively few in number.

After careful trials we have found only two structures which give good agreement between observed and calculated intensities for all $(hk0)$ reflections. The water molecules occupy the same positions in both, and form with certain oxygen ions two sets of cavities; according as one set or other is occupied by the sodium ions, a typical ion must have angular coordinates

$$\theta_1 = 80^\circ, \theta_2 = 10^\circ, \theta_3 = 45^\circ \text{ or } \theta_1 = 80^\circ, \theta_2 = 10^\circ, \theta_3 = 225^\circ.$$

The two structures give identical F values for all reflections except those of type (hkl) with l odd, but to explain reflections of this type the c parameter must be $\theta_3 = 225^\circ$. In this way the actual structure is determined.

In Table I the atomic parameters are given, in Table II is a list of observed and calculated intensities for all $(hk0)$ reflections up to a certain limiting glancing angle. Table III contains reflections of type (hkl) . The agreement between observation and calculation is good but not perfect, but it is probably not worth while to undertake a laborious

Table I.
Coordinates of atoms in unit cell of natrolite.

Atom	Number in unit cell	$\theta_1 = 2\pi \frac{x}{a}$	$\theta_2 = 2\pi \frac{y}{b}$	$\theta_3 = 2\pi \frac{z}{c}$	x	y	z
<i>Aq</i>	16	25°	65°	45°	4.27 Å	3.35 Å	0.82 Å
<i>O_A</i>	16	25	65	225	4.27	3.35	4.40
<i>O_B</i>	16	5	24	345	0.25	4.24	5.75
<i>O_C</i>	16	66	85	135	3.35	4.39	2.47
<i>O_D</i>	16	35	45	180	4.78	0.77	3.28
<i>O_E</i>	16	75	55	270	3.81	2.84	4.92
<i>Si_I</i>	8	0	0	0	0	0	0
<i>Si_{II}</i>	16	55	75	225	2.80	3.87	4.40
<i>Al</i>	16	43	92	225	0.65	4.65	4.40
<i>Na</i>	16	80	10	225	4.07	0.52	4.40

The origin of coordinates is a point on a digonal rotation axis.

The axial lengths are $a = 48.3$ Å, $b = 18.6$ Å, $c = 6.57$ Å; x , y and z in the above Table are in Å, and $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ are the angular coordinate used in calculating F -values.

Table II.
Comparison of observed and calculated intensities for natrolite¹). Reflections of type {hk0}.

$\sin \theta$	Indices	F calculated	Observed Intensity	$\sin \theta$	Indices	F calculated	Observed Intensity
.054	220	225	8—9	.224	6.40.0	130	4
.076	040	210	8—9	.225	10.6.0	100	5
.077	400	205	8—9	.230	0.42.0	75	nil
.086	240	180	7	.233	42.0.0	35	nil
.086	420	165	6	.233	2.42.0	50	4
.109	440	60	4	.236	12.2.0	40	nil
.121	260	105	5	.242	4.42.0	230	7
.123	620	70	5	.245	12.4.0	170	6
.139	460	30	1	.246	8.40.0	105	3
.139	640	90	3	.247	10.8.0	25	nil
.153	080	245	6	.258	6.42.0	60	3
.155	800	120	7	.260	12.6.0	120	4—5
.158	280	30	4	.271	2.14.0	40	4
.160	820	50	3—4	.274	14.2.0	35	4
.164	660	215	6	.274	10.10.0	195	4—5
.172	480	400	3—4	.277	8.12.0	60	nil
.173	840	100	4	.279	12.8.0	25	nil
.192	680	50	nil	.279	4.14.0	15	4
.193	860	15	nil	.282	14.4.0	60	nil
.195	2.40.0	190	7	.292	6.14.0	265	7—8
.198	10.2.0	215	7—8	.295	14.6.0	285	6
.206	4.40.0	315	7	.301	10.12.0	45	nil
.209	10.4.0	310	8	.301	12.10.0	55	nil
.218	880	65	3—4				

Table III.
Comparison of observed and calculated intensities for natrolite. Reflections of type {hkl}.

$\sin \theta$	Indices	Observed Intensity	F_1 calculated	F_2 calculated
.21	222	7	240	240
.153	442	4—5	100	100
.196	662	1	20	20
.243	882	5—6	290	290
.293	10.10.2	4	130	130

1) In the above Table, θ is the glancing angle for $MoK\alpha$ radiation with wavelength $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$. The observed intensities are arranged on an arbitrary scale, in which 1 is very weak, 2 or 3 weak, 4 or 5 medium, 6 or 7 strong, 8 or 9 very strong.

Table III (continuation).

$\sin \theta$	Indices	Observed Intensity	F_1 calculated	F_2 calculated
.060	111	6	170	115
.081	311	6—7	175	195
.113	511	7	240	230
.147	711	7	220	205
.163	113	< 1	45	40
.184	911	1—2	70	90
.189	513	4—5	160	50
.221	11.1.1	6	170	40
.259	13.1.1	1—2	70	160
.297	15.1.1	4	240	160

The value F_1 is calculated on the basis of the coordinates given in Table I, the value F_2 is obtained by altering the c -parameter of Na from $\theta_3 = 225^\circ$ to $\theta_3 = 45^\circ$. The values of F_1 agree with the observed intensities, the values of F_2 do not.

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Å

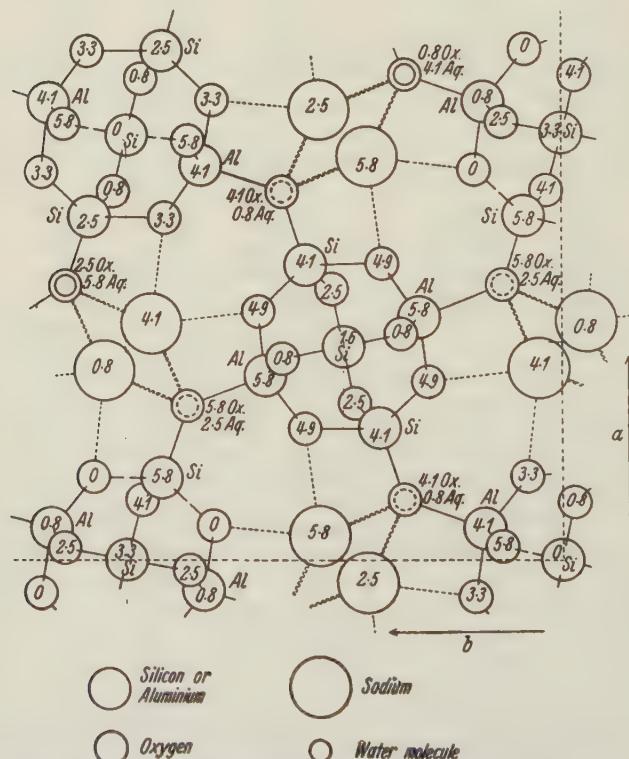


Fig. 3. A portion of the unit cell of natrolite, viewed along the c -axis. The heights of the atoms above the base of the unit cell are given in Å.

search for more accurate atomic parameters. In this connection it should be noted that the only departure from tetragonal symmetry is in the placing of the Si_{II} and Al atoms, whereas it is likely that there is really a corresponding distortion of the oxygen ion grouping.

Fig. 3 represents a portion of the unit cell.

(iv) Discussion of the structure.

The framework of the structure consists of strings of tetrahedra parallel to the c axis, linked together laterally. Each string is built up from a series of rings each containing four tetrahedra, almost identical with those from which analcite (2) is constructed. Each ring contains two (SiO_4) and two (AlO_4) groups, and one ring is joined to the next in the same string through an (SiO_4) group which shares two oxygen atoms with the tetrahedron ring above, two with the ring below. The structure of the strings or chains makes them very strong and explains the fibrous nature of natrolite. The tetrahedron bonds linking one chain to another are relatively few and so there are good cleavages parallel to the planes $\{110\}$. The b axis is slightly longer than the a axis, this is probably due to the slightly greater size of the (AlO_4) tetrahedron; in our structure we have chosen Si_{II} and Al in agreement with this assumption. If these silicon and aluminium ions are interchanged it is still true that every oxygen ion which acts as link between two chains of tetrahedra is common to one (SiO_4) and one (AlO_4) group.

The water molecules are arranged in zig zag chains parallel to the c axis about each digonal screw axis. The oxygen atoms O_A form similar chains grouped about the same axes, the atoms of one zig zag fitting into the spaces of the other to form a double column of oxygen-like atoms, in which oxygen ions and water molecules alternate at intervals of $\frac{c}{2} = 3.3 \text{ \AA}$. One such double column passes through each channel, parallel to the c axis, between strings of tetrahedra. Fig. 3 shows this arrangement clearly. Each water molecule touches two sodium ions at distances of 2.6 \AA , the angle between the bonds being about 90° . It is interesting to recall that in analcite each water molecule touches two sodium ions with an angle of 120° between the bonds.

Each sodium ion touches four oxygen ions and two water molecules grouped to form a distorted octahedron, with an average distance of 2.5 \AA from sodium ion to oxygen ion or water molecule. Oxygen ions which touch either one or two sodium ions are also linked to one silicon ion and one aluminium ion, so that Pauling's principle of electrostatic

valency is obeyed approximately. The sodium ion in analcrite is surrounded in similar fashion by four oxygen ions and two water molecules.

Natrolite can be completely dehydrated and rehydrated without difficulty, and the sodium can be completely replaced by other cations (such as silver and lithium) without destroying the crystal lattice. This is explained by the location of the water molecules and sodium ions in the channels which penetrate the crystal in the direction of the *c* axis.

Interesting measurements have been made on a number of substituted natrolites by Hey and Bannister, who have very kindly furnished me with details of their results for lithium, ammonium, and silver natrolites in advance of publication in the "Mineralogical Magazine". The following brief account is based entirely on their work.

By suitable chemical treatment, the sodium in natrolite may be completely replaced by ammonium, lithium, and silver, (among other cations); crystals of these substituted natrolites yield rotation photographs similar to those of ordinary natrolite, but not identical with them. They differ in two respects; first the axial lengths are slightly different, as shown in Table IV below, and secondly there are distinct differences in the intensities of certain reflections, some of which are collected in Table V. The ammonium and lithium compounds have smaller cells than ordinary sodium natrolite, the potassium, silver, and thallium compounds have bigger cells; the *a* and *b* axes may alter by as much as 0.5 Å, the *c* axis is affected but little. The ammonium compound is anhydrous, and shows some distinct alterations in intensity of reflection, though none are very striking; whereas silver and lithium natrolites show some very marked alterations. Table V shows that the structure proposed for natrolite explains most of the variations recorded; bearing in mind that the calculated structure-factor is sensitive to slight alterations in the orientation of the tetrahedron chains, and that substitution produces alterations in axial lengths which probably indicate some such alteration in orientation, the agreement between observation and calculation is probably satisfactory.

Table IV.
Axial lengths of substituted natrolites.

Compound.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	18.3 Å	18.6 Å	6.57 Å
$Li_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	18.0	18.6	6.5
$Ag_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	18.6	18.9	6.6
$(NH_4)_2Al_2Si_3O_{10}$	17.9	18.4	6.6

Table V.
Relative intensities of reflection in ordinary natrolite and
in substituted natrolites.

In- dices	Ordinary Natrolite		Silver Natrolite			Lithium Natrolite		
	ΣF_{Na}	Inten- sity	ΣF_{Ag}	Inten- sity	Alteration	ΣF_{Li}	Inten- sity	Alteration
220	225	8—9	255	9		335	9	
040	210	8—9	605	> 9		120	6	
400	205	8—9	600	> 9		110	6	
240	180	7	65	nil	absent	205	7	
420	165	6	50	nil	absent	190	7	
440	60	4	230	4—5		120	5—6	much stronger
260	105	5	320	5		60	3	weaker
620	70	5	285	4—5		25	1	weaker
460	30	1	290	4—5	much stronger	25	1	
640	90	3	350	5	much stronger	35	1	
080	215	6	135	2	much weaker	230	7	
800	120	7	40	nil	much weaker	135	5	
280	30	4	125	2	weaker	60	3	weaker
820	50	3—4	105	1—2	weaker	80	3—4	weaker
660	215	6	325	4—5	weaker	190	5—6	
480	100	3—4	155	2—3		90	3—4	weaker
840	100	4	155	2—3		90	3—4	weaker
680	50	nil	410	5		15	nil	stronger
860	15	nil	375	5		50	2—3	stronger
2.10.0	190	7	255	4—5	weaker	180	5	weaker
10.2.0	215	7—8	280	4—5	weaker	200	5—6	weaker
4.10.0	315	7	570	6—7		270	6—7	weaker
10.4.0	310	8	560	6—7		260	6—7	weaker
880	65	3—4	75	nil		60	3	stronger
6.10.0	130	4	165	2—3		125	4	weaker
10.6.0	100	5	135	1—2		95	3	weaker

In considering the alterations in intensity tabulated above, allowance must be made for differences in absorption by the different crystals, and for different exposures. This is done as follows: —

Under "Ordinary Natrolite" are re-tabulated calculated F -values (ΣF_{Na}) and observed relative intensities of reflection, copied from Table II.

Under "Silver Natrolite" are tabulated the calculated F -values (ΣF_{Ag}) for a composition $Ag_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2 H_2O$, a consistent set of relative intensities deduced from the calculated F -values (not observed relative intensities), and finally the alterations observed in the silver-natrolite photograph when compared with the sodium natrolite photograph. A blank in the column headed "Alteration" indicates that no marked difference between sodium natrolite and silver natrolite was observed.

A similar arrangement is adopted for Lithium Natrolite.

The calculated values for silver natrolite agree with the observed alterations in intensity except for the reflections (680) and (860) which ought to be stronger in silver natrolite. The calculated values for lithium natrolite agree with observation in the first half of the reflections, but in the second half the observed alterations are not followed so faithfully by the calculated values. The poor agreement here may probably be due to the smallness of the lithium contribution to the calculated *F*-value which is therefore controlled entirely by the atoms comprising the tetrahedron chains. For higher values of the indices *h* and *k* the *F*-value is greatly altered by slight alterations in the orientation of the tetrahedron chains.

III. Scolecite $CaAl_2Si_3O_{10}3H_2O$ and Mesolite $Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{30}8H_2O$.¹⁾

(i) Structure of scolecite.

Scolecite is closely related crystallographically to natrolite, and the chemical composition is the same except that two sodium ions and two water molecules in natrolite are replaced by one calcium ion and three water molecules in scolecite. So far as we are aware, the only X-ray work on scolecite is Rinne's (7) in which he examined the alterations produced by dehydration. Pauling (11) states that "the four cavities occupied by $2 Na$ " and $2 H_2O$ in natrolite are still occupied, but in this case (scolecite) by $1 Ca$ " and $3 H_2O$. In the absence of any information about the positions of sodium ions and water molecules in Pauling's natrolite structure it is impossible to say whether he has any evidence for the above statement or whether it is purely speculative.

We have taken oscillation photographs of scolecite and find them to be identical with corresponding natrolite photographs; the differences, if any, are too small to be detected by visual inspection. The unit cell is therefore similar to the natrolite cell, and assuming monoclinic hemihedry the space group is C_s^4 ; of the symmetry elements in the natrolite unit cell only the glide planes parallel to (010) remain in scolecite, and a group of 16 equivalent points in the natrolite cell is replaced by two groups of 8 equivalent points in scolecite. The tetrahedron framework must be the same in both crystals and two of the water molecules in scolecite presumably occupy the same positions as the two water molecules in natrolite; the only difficulty is to explain how two sodium ions in natrolite are replaced by one calcium ion and one water molecule in scolecite without altering the intensities of X-ray reflection.

1) Composition ⁽⁹⁾ doubtful. near $Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{30}8H_2O$; perhaps $Na_4Ca_6Al_{16}Si_{24}O_{30}21H_2O$.

The obvious suggestion is made by Pauling, but it seems to us to be rather surprising that a neutral water molecule takes up the position occupied in natrolite by a positively charged sodium ion, and we would point out that there is an alternative to Pauling's suggestion.

In natrolite there are two sets of cavities, similar in size, and one set is occupied by the 16 sodium ions, a typical ion having co-ordinates $\theta_1 = 80^\circ$, $\theta_2 = 10^\circ$, $\theta_3 = 225^\circ$ (see Table I).

The other set is actually unoccupied, but an atom at the centre of the cavity would have co-ordinates $\theta_1 = 80^\circ$ (approx.), $\theta_2 = 10^\circ$ (approx.) $\theta_3 = 45^\circ$ and would be one of 16 equivalent atoms.

We suggest that in scolecite the 8 Ca^{++} ions occupy 8 of the cavities occupied by the Na^+ ions in natrolite, leaving the 8 remaining cavities empty, and that the 8 H_2O occupy 8 of the cavities unoccupied in natrolite, leaving the remaining 8 still unoccupied. If this is the case the 8 H_2O may be placed so that each Ca^{++} ion is surrounded by a sevenfold group,

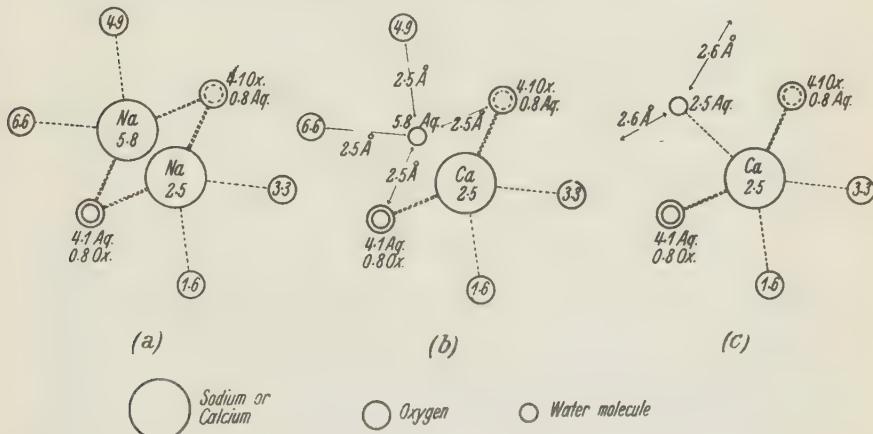


Fig. 4. The relationship between the environments of sodium in natrolite and calcium in scolecite. (a) The arrangement of sodium ions and water molecules in natrolite. Each sodium ion is surrounded by 4 oxygen ions at 2.5 Å distance and 2 water molecules at 2.5 Å. (b) The arrangement suggested by Pauling for scolecite, in which a calcium ion replaces one sodium ion, a water molecule replaces the other. This water molecule has as nearest neighbours 4 oxygen ions at 2.5 Å and 2 water molecules at 2.5 Å, and is distant 3.6 Å from the calcium ion. (c) Alternative arrangement suggested for scolecite. The calcium ion is surrounded by 4 oxygen ions at 2.5 Å, 2 water molecules at 2.5 Å, and 1 water molecule at 2.3 Å. The added water molecule has as nearest neighbours the calcium ion at 2.3 Å and 2 oxygen ions at 2.6 Å (not shown in the diagram), and occupies a cavity which is empty in the natrolite structure.

comprising four oxygen ions and three water molecules, and we no longer suppose that a neutral water molecule occupies the position of a positively charged sodium ion. Some support for this suggestion is derived from the fact that a similar sevenfold group is found around some of the calcium ions in thomsonite (see Section IV below). Fig. 4a shows a portion of the natrolite structure, with the corresponding portions of the scolecite structure according to Pauling's suggestion (Fig. 4b) and according to our alternative (Fig. 4c).

It remains to prove that either of these alternatives will give F values almost identical with the values for natrolite. Calculation on the basis of C_s^4 would prove very laborious, but we believe that either Pauling's suggested structure or ours will give the required F values. In both cases the water molecules and calcium ions separately are arranged in accordance with tetragonal symmetry; in our structure the contributions from atoms with co-ordinates ($\theta_1 = 80^\circ$, $\theta_2 = 10^\circ$, $\theta_3 = 225^\circ$) and ($\theta_1 = 80^\circ$, $\theta_2 = 10^\circ$, $\theta_3 = 45^\circ$) are identical for all reflections except (hkl) with l odd, and even for these reflections it seems probable that the F value would not differ greatly from the natrolite F value.

We wish to emphasize that we offer no direct evidence in favour of one or other of these alternatives; it is on general grounds and also by comparison with the thomsonite structure, that our suggested structure seems more probable than Pauling's.

(ii) Structure of mesolite.

Little is known about mesolite except that it forms crystals similar to those of scolecite, is monoclinic (13), and corresponds approximately in chemical composition to one natrolite molecule added to two scolecite molecules. Mesolite needles are always twinned and we have therefore taken a rotation photograph about the c axis; this photograph is identical (on visual examination) with rotation photographs of natrolite and scolecite, but we cannot preclude the possibility of small differences because the exposure was rather short in each case.

The mesolite structure must be based on a tetrahedron framework similar to that of natrolite and scolecite, and similar cavities must be occupied. The unit cell may contain 240 oxygen atoms (i. e. 8 molecules of composition (9) $Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{30}8H_2O$) and in this case a cell of the same size as natrolite must be a pseudo-cell of the structure. Of the 64 water molecules in the large unit cell, 48 will probably form zig zag chains as in natrolite, the remaining 16 being specially associated with the 16 calcium ions as in scolecite.

The above detailed speculations are reasonable, but our experimental data can only tell us definitely that the mesolite structure must be very similar in all its essentials to the natrolite and scolecite structures.

IV. Thomsonite $NaCa_2Al_5Si_5O_{20}6H_2O$.

(i) The unit cell and space group.

Crystallographically thomsonite is classified as distinct from the natrolite group, although in habit and occurrence it is very similar and is often intergrown with natrolite or mesolite. The axial ratios of thomsonite are pseudo-cubic and related to those of the pseudotetragonal natrolite if the latter is regarded as based on the pseudo cell [110] [110] [001] with edges 13.1 Å, 13.1 Å, 6.6 Å, and axial ratios 1 : 1 : 0.5 approximately.

Wyart (8) has measured the unit cell of thomsonite, and gives axial lengths $a = 13.0 \text{ \AA}$, $b = 13.1 \text{ \AA}$, $c = 13.2 \text{ \AA}$, pointing out that all reflections with index l odd are very weak, so that there must be a pseudo-cell with c axis 6.6 Å. He also finds that reflections $(hk0)$ are absent if $(h+k)$ is odd, and reflections $(0kl)$ absent if $(k+l)$ is odd, and gives the space group as C_{2v}^{10} or V_h^{10} — presumably a misprint which should read C_{2v}^{10} or V_h^{12} .

Bannister and Hey (9) report axial lengths $a = b = 13.0 \text{ \AA}$, $c = 13.2 \text{ \AA}$, and the approximate halving of the c axis, but do not distinguish (hkl) reflections from (khl) which coincide in their rotation photographs.

All our data has been obtained from material labelled B. M. 94985, supplied by Dr. L. J. Spencer, of the British Museum. The crystals are long needles from Old Kilpatrick, Dumbarton.

Our measurements of the unit cell agree with those quoted above, and we find that reflections $(hk0)$ are absent if $(h+k)$ is odd and reflections $(0kl)$ are absent if $(k+l)$ is odd. Reflections $(h0l)$ with h odd, and with $(h+l)$ odd, are present, but we find no reflection $(h0l)$ with l odd; this may indicate the existence of a space group halving, or may be accidental and due to the fact that all reflections with l odd are very weak. The space group is C_{2v}^{10} or V_h^{12} if the $(hk0)$ and $(0kl)$ are assumed to be the only halvings, and V_h^6 if the (apparent) $(h0l)$ halving is also included. Martin (12) has found thomsonite to be pyroelectric, with the b axis polar, which indicates that C_{2v}^{10} is the space group. The apparent halving of $(h0l)$ is probably accidental, since no polar space group in the orthorhombic system produces the three halvings quoted.

The symmetry elements in C_{2v}^{10} are arranged as follows:

Digonal rotation axes: $[010]_{00}$ $[010]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ $[040]_{\frac{1}{2}0}$ $[040]_{0\frac{1}{2}}$

Glide planes: $(004)_{\frac{1}{2}}$ $(004)_{\frac{1}{2}}$ glide $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$

$(100)_{\frac{1}{2}}$ $(100)_{\frac{1}{2}}$ glide $\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$

If the very weak reflections with l odd are neglected, then the unit cell has sides $a' = a = 13.0 \text{ \AA}$, $b' = b = 13.0 \text{ \AA}$, $c' = \frac{c}{2} = 6.6 \text{ \AA}$, the halvings are $(k' k' 0)$ if $(k' + k')$ is odd, and $(0 k' l')$ if k' is odd, and the space group is C_{2v}^6 , or V_h^7 according as polar or holohedral symmetry is assumed. For convenience the symmetry elements of V_h^7 are quoted here:

Symmetry centres: $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00; 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}.$

Digonal rotation axes: $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} [001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} [001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} [001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$
 $[040]_{00} [040]_{\frac{1}{2}0} [040]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} [040]_{0\frac{1}{2}}.$

Digonal screw axes: $[100]_{\frac{1}{2}0} [100]_{0\frac{1}{2}}; [100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}.$

Reflexion planes: $(040)_0 (040)_{\frac{1}{2}}.$

Glide planes: $(004)_0 (004)_{\frac{1}{2}} \text{ glide } \frac{a}{2} + \frac{b}{2}$
 $(100)_{\frac{1}{2}} (100)_{\frac{1}{2}} \text{ glide } \frac{b}{2}.$

The true unit cell contains four molecules of composition $NaCa_2Al_5-Si_5O_{20}6H_2O$.

(ii) The tetrahedron framework.

If the true unit cell and polar space group C_{2v}^{10} are considered it is almost impossible to attempt to find a structure, but the approximate halving of the c axis indicates that the cell with axes $13.0 \times 13.0 \times 6.6$ is very nearly a true unit cell of the structure, so that in a first attempt we assume this unit cell, which contains only $Na_2Ca_4Al_{10}Si_{10}O_{40}12H_2O$. It is probable that in the true unit cell built up from two pseudocells, certain tetrahedra which contain silicon atoms in one pseudo cell contain aluminium atoms in the other; also a position occupied by a calcium ion in one may be occupied by a sodium ion in the other.

In calculating F -values on the basis of a polar space group it is difficult to discover the effect of small changes of parameters. In a first attempt on the structure we have therefore sought an arrangement of twenty linked tetrahedra (not distinguishing SiO_4 from AlO_4 groups)

in a unit cell $13.0 \times 13.0 \times 6.6 \text{ \AA}^3$, in accordance with the symmetry of V_h^7 . Fig. 5 represents the only arrangement which we have been able to find, and inspection shows that the fundamental unit in the thomsonite framework is a string of tetrahedra identical with that found in natrolite,

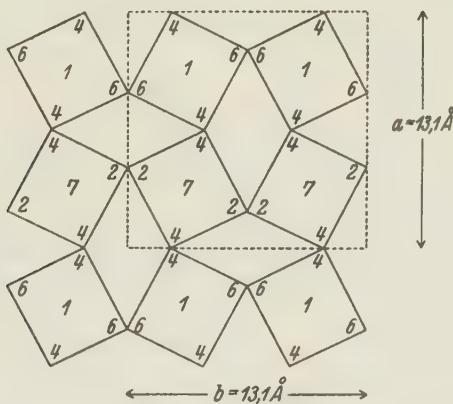


Fig. 5. Linkage of the tetrahedron chains in the unit cell of thomsonite. Each square represents a complete chain as in Fig. 1 and Fig. 2, and the heights of the aluminium and silicon atoms above the base of the unit cell are given as multiples of $\frac{c}{8}$.

(neglecting the distinction between SiO_4 and AlO_4 groups) but linked to adjacent strings differently; in natrolite the pseudo cell with edges [110] [110] [001] and volume $13.1 \times 13.1 \times 6.6 \text{ \AA}^3$ is body-centred, but in thomsonite the strings of tetrahedra are linked so as to produce a simple cell of volume $13.0 \times 13.0 \times 6.6 \text{ \AA}^3$.

Trial shows that these strings, linked together as indicated in Fig. 5, will fit in the true unit cell in accordance with the symmetry of C_{2v}^{10} , V_h^{12} or V_h^6 ; the true space group is probably C_{2v}^{10} , and in the true unit cell with this symmetry it is possible to deform the strings of tetrahedra in ways impossible when the highly symmetrical pseudo cell is considered. In the larger cell the (SiO_4) and (AlO_4) groups can be distinguished, for the 20 aluminium atoms consist of 5 groups of 4 equivalent points each, and similarly for the 20 silicon atoms.

The actual thomsonite structure is probably based on some slight distortion of the tetrahedron framework described above; it remains to find the positions of the sodium and calcium ions and of the water molecules.

(iii) The positive ions and water molecules.

Assuming the chains of tetrahedra to be fixed, it remains to find the positions of 4 Na , 8 Ca , and 24 H_2O in the true unit cell. With space group C_{2v}^{10} an atom in the general position is converted into a group of only 4 equivalent atoms, and there are special 2 fold positions on rotation axes; it is therefore impossible in practice to find the positions of the 36 atoms specified above, which must consist of at least 9 different groups of equivalent points.

Simplifying as before, we assume the pseudo cell with $c' = 6.6 \text{ \AA}$ and the space group V_h^7 and we must find places for 2 Na , 4 Ca and 12 H_2O . A great variety of positions is available for both water molecules and positive ions, and it is difficult to test any chosen arrangement with certainty because the calculated F values are sensitive to small rotations of the tetrahedron chains. We have tried many different ways of obtain-

Table VI.
Coordinates of atoms in unit cell of thomsonite.

Atom	Number in unit cell	$\theta_1 = 2\pi \frac{x}{a}$	$\theta_2 = 2\pi \frac{y}{b}$	$\theta_3 = 2\pi \frac{z}{c}$	x	y	z
Aq_1	4	0°	50°	0°	0 Å	1.80 Å	0 Å
Aq_2	4	145	0	270	5.25	0	4.95
Aq_3	4	40	0	270	1.45	0	4.95
O_A	4	0	50	180	0	1.80	3.3
O_B	4	145	0	90	5.25	0	1.65
O_C	8	60	70	270	2.20	2.53	4.95
O_D	8	65	43	135	2.35	1.55	2.5
O_E	8	110	50	0	4.00	1.80	0
O_F	8	135	70	135	4.87	2.53	2.5
Si_I	4	90	90	345	3.25	3.25	5.8
Si_{II}	8	45	70	180	1.62	2.53	3.3
Al	8	110	45	90	3.97	1.62	1.65
M_1	4	25	0	90	0.90	0	1.65
M_2	2	180	0	180	6.50	0	3.3

The origin of coordinates is at a centre of symmetry of the pseudo-cell with $a = 13.0 \text{ \AA}$, $b = 13.0 \text{ \AA}$, $c = 6.6 \text{ \AA}$, to which all figures in the above Table refer. In the above Table, the group 4 Si_I may contain 2 aluminium and 2 silicon ions, 8 Si_{II} may contain 4 silicon and 4 aluminium ions, and 8 Al may contain 4 silicon and 4 aluminium ions.

The group 4 M_1 probably includes 2 sodium and 2 calcium ions, and in calculating F -values the average atomic F -value $\frac{1}{2}(Ca^{++} + Na^+)$ is used.

The group 2 M_2 probably includes only calcium ions.

ing atomic groupings which look reasonable and which are consistent with accepted interatomic distances, and have found one which explains satisfactorily the $(h\bar{k}0)$ reflections. We have not undertaken the more

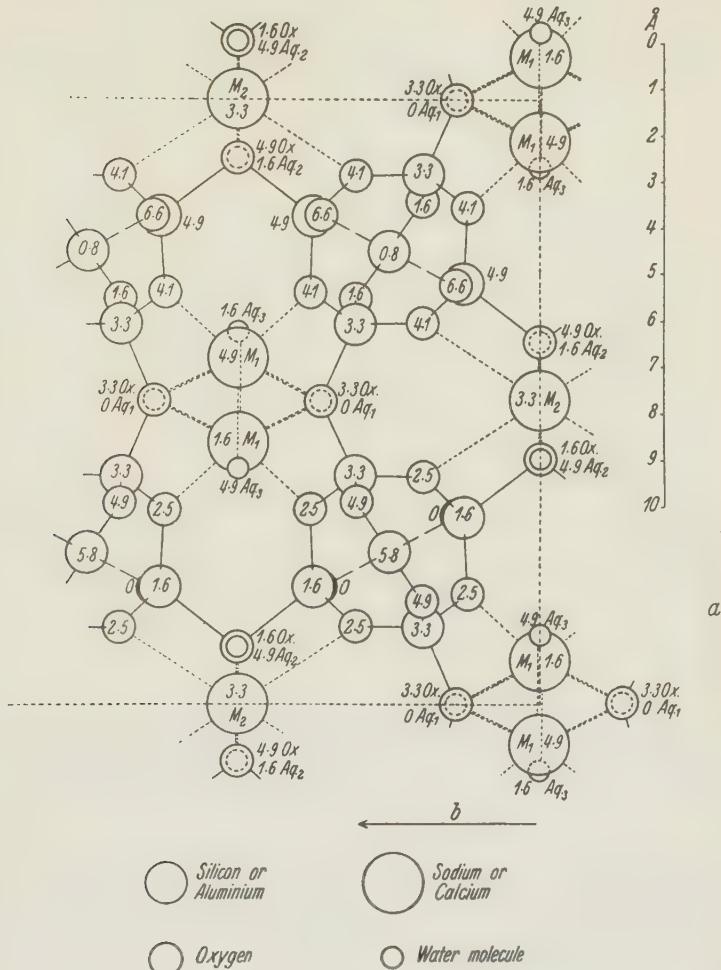


Fig. 6. A portion of the pseudocell of thomsonite, viewed along the c -axis. The heights of the atoms above the base of the pseudocell are given in Å. The true unit cell is obtained by superposing 2 pseudocells.

laborious task of calculation on the basis of a polar space group— C_{2v}^6 for the pseudo cell or C_{2v}^{10} for the true cell—but are of opinion that the approximate agreement between calculation and observation shown in

Table VII.

Comparison of observed and calculated intensities for thomsonite. Reflections of type $\{hk0\}$.

$\sin \theta$	Indices	F calculated	Observed Intensity	$\sin \theta$	Indices	F calculated	Observed Intensity
.038	110	30	2	.191	550	10	< 1
.054	200	70	5	.191	170	15	2
.054	020	40	3	.191	710	35	< 1
.076	220	160	6	.195	460	95	3 or 4
.086	130	85	4	.195	640	170	6
.086	340	35	2	.207	370	100	4 or 5
.108	400	95	5	.207	730	145	5
.108	040	5	1	.217	800	30	nil
.115	330	55	2	.217	080	150	4
.121	240	115	5	.223	280	20	2
.121	420	25	nil	.223	820	85	3
.138	150	25	2	.231	660	20	1 or 2
.138	510	50	2	.233	570	50	< 1
.153	440	75	3	.233	750	45	not
.158	350	115	4				observed
.158	530	0	nil	.242	480	130	4
.163	600	75	5	.242	840	120	5
.163	060	195	7	.245	190	5	nil
.172	260	400	4	.245	910	45	1
.172	620	50	1				

In the above Table, θ is the glancing angle for $MoK\alpha$ radiation with wave length $\lambda = 0.71$ Å. The observed intensities are arranged on an arbitrary scale, in which 1 is very weak, 2 weak, 3 or 4 medium, 5 or 6 strong, 7 very strong.

Table VII indicates that the structure which we have chosen is nearly correct. The atomic co-ordinates in Table VI are given with reference to the pseudo cell and space group V_h^7 ; the true cell is obtained by superposing two such cells. Many of the discrepancies which occur in Table VII can be removed by small alterations in parameter values, but the number of parameters is so large that we consider it of little value to make small adjustments of this nature, especially in view of the fact that all our calculations are based on the holohedral pseudo-cell. As a further check on the structure proposed we have compared observed and calculated intensities for reflections of types $(00l)$ and (hkl) . These are collected in Table VIII; the agreement is satisfactory.

Table VIII.

Comparison of observed and calculated intensities for thomsonite. Reflections of types $\{00l\}$ and $\{hkl\}$.

$\sin \theta$	Indices	F calculated	Observed Intensity	$\sin \theta$	Indices	F calculated	Observed Intensity
.061	101	75	6	.125	141	130	7
.077	201	85	6	.128	331	55	4
.077	021	20	2	.134	222	40	< 1
.082	121	55	4	.147	431	30	nil
.082	211	35	2	.147	341	95	5
.094	221	5	1	.054	001	125	5
.098	301	30	nil	.108	002	45	nil
.102	131	85	5	.161	003	25	1
.102	311	100	4	.215	004	220	5
.112	231	100	5	.269	005	40	1
.112	321	25	< 1	.323	006	15	nil
.122	401	125	6	.377	007	45	nil
.122	041	35	2	.430	008	175	4
.125	411	80	5				

All indices in the above Table are quoted with reference to the pseudo cell with axes $a = 13.0 \text{ \AA.}$, $b = 13.0 \text{ \AA.}$, $c = 6.6 \text{ \AA.}$

θ is the glancing angle for $MoK\alpha$ radiation with wave length $\lambda = 0.71 \text{ \AA.}$

Observed intensities are arranged on an arbitrary scale in which 1 is very weak.
2 weak, 3 or 4 medium, 5 or 6 strong, 7 very strong.

(iv) Discussion of the structure.

The chains of tetrahedra parallel to the c axis account for the fibrous growth of thomsonite, and the channels between the strings account for its dehydration and base exchange properties. The (010) cleavage of thomsonite is perfect, the (100) cleavage less distinct; this may be due to a grouping of (SiO_4) and (AlO_4) tetrahedra in such a way that the (010) cleavage breaks only $Al-O-Al$ bonds, while the (100) cleavage breaks $Si-O-Si$ bonds. Such a grouping is geometrically possible, but does not conform with Pauling's rule of electrostatic valency. In the pseudo cell there are three groups of four equivalent water molecules. One group Aq_2 forms a zig zag chain parallel to the c axis, points of the zig zag fitting into the spaces of a similar zig zag chain of oxygen ions O_B to form a double parallel column of oxygen-like atoms passing through one channel parallel to the c axis just as in natrolite. A second group Aq_1 forms with the oxygen atoms O_A a double parallel column passing through the other channel. The third group Aq_3 is also placed

within the same channel and forms, with the water molecules Aq_1 and the oxygen atoms O_A and O_D , a group of seven oxygen-like atoms around each cation of type M_1 . It is reasonable to suppose that water molecules of types Aq_1 and Aq_2 may be more firmly held than those of type Aq_3 , which is in agreement with Hey's observation that one third of the total water content is easily removed by heating, the remainder being more firmly held.

The environment of each cation of type M_1 is similar to that of the cations in natrolite, except that the water molecule Aq_3 increases the number of oxygen-like atoms which touch the cation from six to seven; the group of seven is in fact identical with the co-ordination group which we suggest is formed around each calcium ion in scolecite. This similarity is interesting because (see below) it is probable that the four cations M_1 comprise two sodium ions and two calcium ions in ordinary thomsonite. The average distance from cation to anion or water molecule in the group is 2.5 Å.

Each cation of type M_2 is surrounded by a close group of two oxygen ions and two water molecules (distance 2.3 Å) with four other oxygen ions at about 3.0 Å. The cations M_2 are probably calcium ions (see below) and it is interesting to note that (in the structure described) between successive co-ordination groups around atoms M_2 there are similar groups around unoccupied cavities of the same size as those actually occupied by ions M_2 . This feature probably accounts for the existence of sodium-rich natural thomsonite in which the total number of positive ions (sodium and calcium) is increased from the normal 6 to 7.5 per pseudo-cell.

It is possible to test the structure and at the same time to decide which of the groups M_1 or M_2 contains the sodium ions if oscillation photographs are taken with silver-thomsonite so that the effect of substituting silver for sodium can be traced in the intensities of reflection. In Table IX the observed intensities of reflection of the type ($h\bar{k}0$) are tabulated for ordinary thomsonite and for a silver-thomsonite in which three quarters of the sodium has been replaced by silver¹⁾. The observed alterations are explained if in ordinary thomsonite M_1 includes ($2 Ca^{++} + 2 Na'$) and if it is supposed that silver thomsonite is partially dehydrated by the removal of the group of water molecules Aq_3 ; this agrees with the chemical analysis made by M. H. Hey (9).

1) The specimens of ordinary thomsonite and silver thomsonite used were analysed by M. H. Hey (9), and at the same time the optics and specific gravity were determined.

Table IX.
Intensities of Reflection for silver thomsonite.
Reflections of type $\{hk0\}$.

$\sin \theta$	Indices	Observed Intensity		F calculated		
		Ordinary Thomsonite	Silver Thomsonite	F_1	F_2	F
.038	110	2	not on plate	80	50	30
.054	200	5	5	40	45	70
.054	020	3	2	5	30	40
.076	220	6	7 or 8	190	185	160
.086	430	4	3	40	65	85
.086	310	2	5	50	65	35
.108	400	5	6	105	80	95
.108	040	1	4	45	20	5
.115	330	2	< 1	45	35	55
.121	240	5	5 or 6	145	145	115
.121	420	nil	< 1	20	40	25
.138	150	2	4	65	50	25
.138	510	2	5	75	55	50
.153	440	3	2	85	65	75
.158	350	4	4	105	95	115
.158	530	nil	nil	25	5	0
.163	600	5	5	35	45	75
.163	060	7	8	240	220	195
.172	260	4	4 or 5	125	125	100
.172	620	1	1	90	80	50
.191	550	< 1	not on plate	35	15	10
.191	170	2	< 1	20	5	15
.191	710	< 1	3	5	5	35
.195	460	3 or 4	4 or 5	100	85	95
.195	640	6	7	205	200	170
.207	370	4 or 5	4 or 5	110	115	100
.207	730	5	7	180	180	145

The F -values in the above Table are as follows: —

F — value for ordinary sodium thomsonite, fully hydrated.

F_1 — value for silver thomsonite, fully hydrated.

F_2 — value for silver thomsonite, with 4 Aq_3 removed from pseudo-cell.

It seems probable that the structure described is essentially correct, but we wish to emphasize that in view of the low (true) symmetry, the large (true) unit cell, and the large number of parameters involved even when the holohedral pseudo-cell is used, we cannot claim that the structure is uniquely determined. In particular the results of the substitution

of silver for sodium must be accepted with reserve, because the alterations produced are on the whole quite small—by contrast with the effects obtained from analcite and natrolite in which all the cations can be replaced by silver.

V. Conclusion.

The structures of natrolite, scolecite, mesolite, and thomsonite, have been investigated with the aid of data obtained from rotation photographs.

All these structures are based on frameworks of linked (SiO_4) and (AlO_4) tetrahedra, built up from strings of tetrahedra parallel to the *c* axis and strong along their lengths. Neglecting the difference between (SiO_4) and (AlO_4) groups, we may say that in natrolite, scolecite and mesolite, the strings are linked together to produce a body centred unit cell of size $13 \times 13 \times 6.6 \text{ \AA}^3$; while in thomsonite the linkage is different and the cell of the same size is simple. Thomsonite exists as a crystal distinct from the members of the natrolite group because the strings of tetrahedra which account for the fibrous nature of all the crystals can be linked together in these two ways.

The cleavages of the crystals may be explained by the nature and relative numbers of the linkages between one string and the next, and the dehydration and base-exchange properties are due to the existence of channels between the strings of tetrahedra and parallel to the *c* axis. The water molecules and positive ions must occupy positions in or adjacent to these channels, and can move freely along them without breaking down the rigid framework.

A detailed structure is suggested for natrolite in which water molecules form, with oxygen ions of the tetrahedron framework, double columns parallel to the *c* axis and passing through each channel. Each sodium ion is surrounded by a group of six oxygen-like atoms—four oxygen ions and two water molecules—at a distance of 2.5 \AA , and each water molecule touches two sodium ions.

Scolecite gives photographs identical with those of natrolite and Pauling has suggested that the $8 Ca^{''}$ ions and 8 water molecules of scolecite occupy the positions of the $16 Na^+$ ions in natrolite.

We suggest an alternative arrangement for scolecite which will yield identical X-ray data, in which each calcium ion is surrounded by a group of four oxygen ions and three water molecules, and in which the water molecules do not occupy cavities occupied by sodium ions in natrolite. It is possible to suggest this alternative only when the natrolite

structure is known in detail, so that for lack of a published description of his natrolite structure we cannot say whether Pauling has examined and rejected this alternative scolecite structure.

Mesolite is based on the same framework as natrolite and scolecite, and contains both sodium and calcium ions. The true unit cell may be large and it is likely that the environment of the sodium ions is similar to their environment in natrolite, that of the calcium ions similar to that in scolecite. X-ray photographs of short exposure are identical with corresponding photographs of natrolite and scolecite.

The tetrahedron strings in thomsonite are linked to adjacent strings to give a simple cell, but the channels between the strings are similar in size to those in the body-centred natrolite cell. Water molecules again form double columns parallel to the *c* axis and four of the six positive ions (probably two sodium ions and two calcium ions) are surrounded by sevenfold groups,—four oxygen ions and three water molecules—identical with those suggested for scolecite. The other positive ions (probably calcium ions) are surrounded by eightfold groups—six oxygen ions and two water molecules—in which four atoms are at a distance of 2.3 Å, four at 3.0 Å.

Comparison with the structure of analcrite reveals that many interesting features are common to all these zeolites. Thus for example all the tetrahedron frameworks are built from rings of four tetrahedra; the ring is apparently a stable unit of structure. Also the sodium ion in analcrite is surrounded by a sixfold group containing four oxygen ions and two water molecules, as in natrolite, and in both crystals each water molecule touches two sodium ions. The group of fibrous zeolites is interesting in itself, but the work described above is also important because it proves that the general principles described in the paper on analcrite can be applied with success to other crystals of the same nature. When more zeolite structures have been described in detail it may be possible to explain the chemical behaviour of zeolites more completely than at present. In this connection we may perhaps point out that although X-ray data for fibrous zeolites are explained by structures in which every atom occupies a fixed position, movements of atoms from one position to another are not necessarily impossible, because the structure is so open and the pseudo-symmetry so high. In the absence of any evidence detailed speculations of this kind are useless.

We wish to express our gratitude to Professor W. L. Bragg for his help at all stages of the work, to Dr. L. J. Spencer for his kindness

in supplying us with many specimens from the British Museum Collection, and to Messrs. M. H. Hey and F. A. Bannister (also of the British Museum) for continued assistance with the chemistry and mineralogy of zeolites and for the supply of various substituted zeolites.

References.

1. M. H. Hey, Min. Mag. **22**, 422. 1930.
2. W. H. Taylor, Z. Krist. **74**, 1—49. 1930.
3. W. Hartwig, Z. Krist. **78**, 173—207. 1931.
4. A. L. Parsons, Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. **29**. 1930.
5. J. Wyart, C. r. **190**, 1564. 1930.
6. J. Wyart, C. r. **192**, 1244. 1931.
7. F. Rinne, N. Jb. Min. **48**, 240.
8. J. Wyart, C. r. **193**, 666. 1931.
9. M. H. Hey and F. A. Bannister—private communication. See also M. H. Hey and F. A. Bannister, Min. Mag. **28**, 51. 1932, and **28**, 243. 1932.
10. F. Halla and E. Mehl, Z. Krist. **75**, 424—429. 1930; **83**, 140. 1932.
11. L. Pauling, Pr. Nat. Acad. Washington **16**, 453—459. 1930.
12. A. J. P. Martin, Min. Mag. **22**, 519. 1930.
13. H. L. Bowman, Min. Mag. **15**, 216. 1908; R. Görgey, Tschermaks Mitt. **27**, 255. 1908 and **28**, 79. 1909.

Received October 22nd, 1932.

Über topologisch gleichwertige Kristallbindungen.

Von

H. Heesch in Göttingen.

(Mit 25 Textfiguren.)

Es wird für zwei Dimensionen die Frage nach allen Kristallen mit lauter gleichwertigen Bindungen behandelt.

§ 1. Problem und Methode.

Schubnikow und Laves¹⁾ haben für den Fall der Ebene die elf Möglichkeiten aufgestellt, die es hier für Kristalle gibt, deren Wirkungsbereiche alle topologisch gleichwertig sind. Es scheint, daß bei einem Kristall die Wirkungsbereiche durchaus nicht immer als primäre Wirkung der physikalischen Kräfte anzusehen sind, sondern deren erste und wichtigste Äußerungen scheinen uns die Bindungen selbst zu sein. Daher fragen wir: Wieviel und welche Kristalle in der Ebene gibt es, bei denen in dieser Hinsicht die Homogenität am größten ist, bei denen also alle Bindungen gleichwertig sind? Mit andern Worten: Welche gitterhaften Ebenenteilungen (in Teilstrecken, Kanten und Ecken) gibt es, bei denen durch eine Decktransformation jede Kante in jede andere übergehen kann? Der Kern der Frage ist topologischen Charakters; wenn wir sogleich von Decktransformationen statt von topologischen Abbildungen sprachen, so darum, weil wir einzig die Anwendung auf den metrisch homogenen Fall wirklich gleicher Bindungen zum Ziel haben.

Die Frage ist der Schubnikow-Lavesschen auf das nächste verwandt. Der Übersicht halber geben wir die mathematische Formulierung beider Fragen von Grund auf: Für eine Ebenenteilung in f Flächen, k Kanten und e Ecken gilt die Eulersche Polyedergleichung

$$e - k + f = 2 - h, \quad (1)$$

die unser einziges Werkzeug ist. h ist der Zusammenhang der geteilten Fläche. Für den vorliegenden Fall der Gitterebene (des Torus) haben

¹⁾ F. Laves, Ebenenteilung und Koordinationszahl, Z. Krist. 78, 208—241. 1931; daselbst findet sich das Zitat der russisch geschriebenen Abhandlung von A. Schubnikow, Bl. Acad. Russie, 1916.

wir den einfachsten Fall $h = 2$, so daß rechts 0 steht. Um zur Laves-schen Fragestellung zu kommen, muß man (1) als Summe über die Elementaranteile jeder Teilfläche darstellen: Der Kantenanteil eines n -Ecks ist $\frac{n}{2}$, da jede Kante noch zu einer weiteren Fläche gehört. Laufen in einer Ecke i Kanten zusammen, so zählt diese Ecke bei i Flächen mit, bei einer also mit dem Anteil $\frac{1}{i}$. Der Eckenanteil eines n -Ecks ist also $\sum \frac{1}{i}$, die Summe über die i Ecken erstreckt. Somit wird (1):

$$\sum \left(\sum \frac{1}{i} - \frac{n}{2} + 1 \right) = 0, \quad (2)$$

wo die äußere Summe über alle Teilflächen zu erstrecken ist. Wir verlangen Gleichwertigkeit aller Teilflächen. Die Klammer hat also für jede Fläche denselben Wert, also 0. Das liefert die diophantische Gleichung

$$\sum \frac{1}{i} - \frac{n}{2} + 1 = 0 \quad (3)$$

mit ihren zu elf Teilungen führenden Lösungen, die Laves diskutiert. — Durch polare Umdeutung, durch Hervorhebung der Ecken statt der Flächen erhält man die völlig äquivalente Frage, so wie Schubnikow sie behandelt hat. Dem dritten der möglichen Fälle, der Herausstellung der Kanten, der Bindungen, wollen wir uns jetzt zuwenden. Wegen der Symmetrie von e und f in (1), aber des ungleichwertigen Auftretens von k daselbst, sind die ersten beiden (untereinander äquivalenten) Fragen nicht mit dieser dritten der Kantenäquivalenz gleichwertig. In ihrer arithmetischen Struktur erweist sich vielmehr diese letztere als einfacher.

§ 2. Durchführung der Diskussion.

Eine Kante verlaufe zwischen einer i -zähligen und einer j -zähligen Ecke und trenne ein n -Eck von einem m -Eck. (1), als Integral über die einzelnen Kantenanteile dargestellt, lautet dann

$$\sum \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j} - 1 + \frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right) = 0, \quad (4)$$

wo die Summe über alle Kanten erstreckt wird. Denn die -1 in der Mitte besagt, wir rechnen pro Kante, oder wir haben (4) durch k dividiert, so wie wir (1) zur Gewinnung von (2) durch f dividieren mußten. Wir fragen wieder nach dem Fall höchster Homogenität, in dem alle

Kanten gleichwertig sind, d. h. die Klammer in (4) für alle Kanten denselben Wert hat. Das bedeutet wieder das Verschwinden der Klammer:

$$\frac{1}{i} + \frac{1}{j} + \frac{1}{n} + \frac{1}{m} = 1. \quad (5)$$

Die Diskussion dieser diophantischen Gleichung »Summe von vier Stammbrüchen gleich 1« haben wir durchzuführen. Flächen und Ecken spielen in (5) eine völlig symmetrische Rolle. Das Problem ist »dual-invariant«: Mit einer Teilung gehört auch diejenige zur Gesamtheit, die aus der vorgelegten durch Vertauschung der Rollen von Ecken und Flächen entsteht.

Anders als beim Lavesschen Problem ist es hier nicht angemessen, die Werte von i, j, n, m auf ≥ 3 zu beschränken. Denn hier bleibt auch ohne diese Einschränkung die Lösungszahl von (5) endlich, was dort, also für (3) nicht gilt und daher die Übersicht gestört haben würde.

Bemerken wir, daß numerische Übereinstimmung zweier gleichartiger Stücke, z. B. $i = j$, nicht topologische Gleichwertigkeit zur Folge hat. Sondern im Falle der numerischen Gleichheit wird die topologische erst durch einen zusätzlichen Akt der Identifizierung etabliert. Wir teilen darnach die Diskussion in vier Abschnitte: A. i topologisch ungleichwertig j , ebenso n ungleichwertig m ; in Zeichen: $i \not\equiv j, n \not\equiv m$; B. $i \equiv j, n \not\equiv m$; C. $i \not\equiv j, n \equiv m$; D. $i \equiv j, n \equiv m$. Unsere Aufmerksamkeit brauchen wir nur bei der Diskussion A und B wachzuhalten. Denn C entsteht aus B durch duale Umdeutung, und D ist der Fall voller Regularität, unter den bekanntlich nur die drei regulären Teilungen der Ebene in Dreiecke, Vierecke und Sechsecke fallen.

A. i, j, n und m müssen gerade sein, da um eine Ecke stets beide Flächen und umgekehrt abwechseln. Mindestens eine der Größen muß 4 sein, wenn die Summe aus deren vier Stammbrüchen 1 erreichen soll. So gewinnen wir folgende 13 Lösungen von (5) im Falle A:

1. $i = 2, \quad j = 4, \quad n = 6, \quad m = 12,$
2. $i = 2, \quad j = 6, \quad n = 12, \quad m = 4,$
3. $i = 2, \quad j = 12, \quad n = 4, \quad m = 6,$
4. $i = 2, \quad j = 4, \quad n = 8, \quad m = 8,$
5. $i = 2, \quad j = 8, \quad n = 4, \quad m = 8,$
6. $i = 2, \quad j = 6, \quad n = 6, \quad m = 6,$
- 7.—12. i und n sowie j und m wechseln die Rollen,
13. $i = j = n = m = 4.$

Jeder dieser arithmetisch möglichen Fälle führt zu einer Teilung (Fig. 1 bis 13). Sechs Paare von Teilungen sind einander dual, die letzte sich selbst.

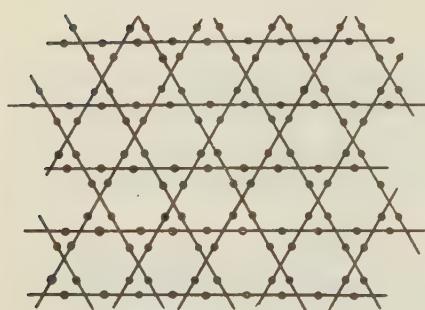


Fig. 1.

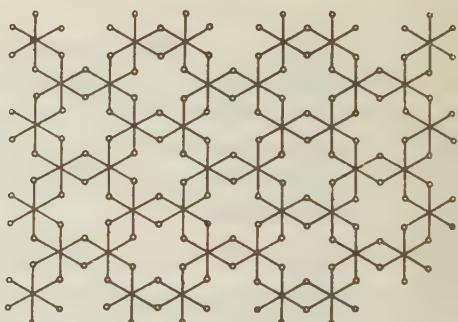


Fig. 2.

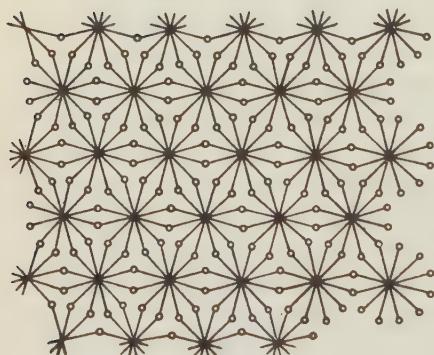


Fig. 3.



Fig. 4.

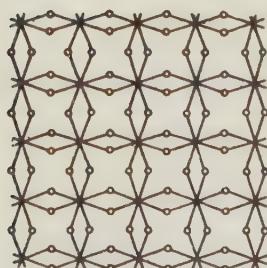


Fig. 5.



Fig. 6.

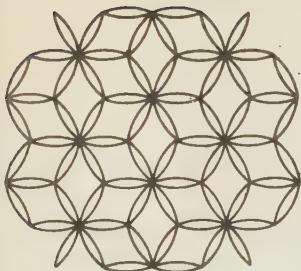


Fig. 7.

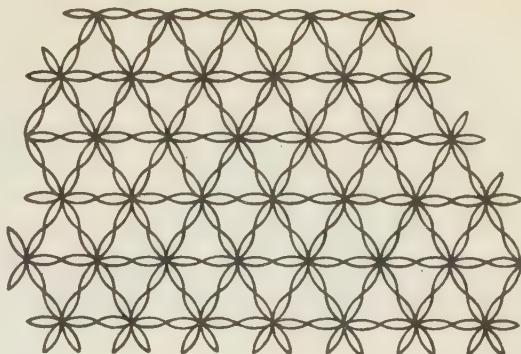


Fig. 8.

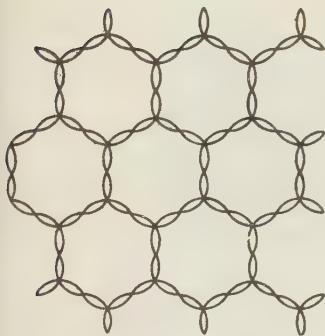


Fig. 9.

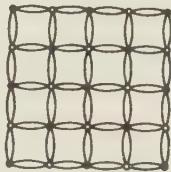


Fig. 10.

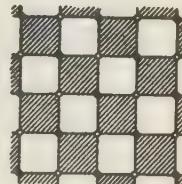


Fig. 13.

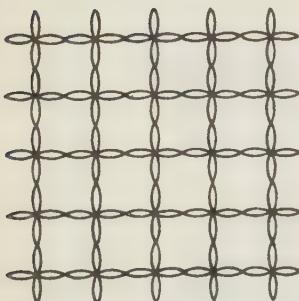


Fig. 11.

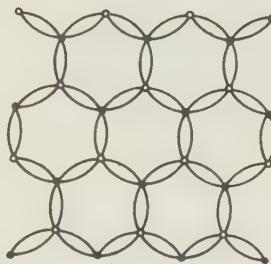


Fig. 12.

B. Jetzt muß nur noch $i \equiv j$ gerade sein. Der niedrigste Wert ist $i = 4$. Wir haben im Falle B folgende sechs Lösungen von (5), deren jeder eine Teilung entspricht (Fig. 14—19):

14. $i = 4$, $n = 4$, $m = 4$ (Schachbrett),
 15. $i = 4$, $n = 3$, $m = 6$,
 16. $i = 6$, $n = 3$, $m = 3$,
 17. $i = 6$, $n = 2$, $m = 6$,
 18. $i = 8$, $n = 2$, $m = 4$,
 19. $i = 12$, $n = 2$, $m = 3$.

Die Polarfiguren der Teilungen 14—19 liefern die sechs Teilungen des Falles C (Fig. 20—25). Hinzukommen die drei regulären Teilungen, Nr. 26: Dreiecke, Nr. 27: Vierecke und Nr. 28: Sechsecke.

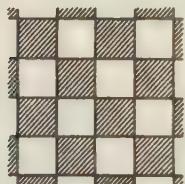


Fig. 14.

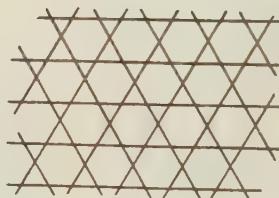


Fig. 15.

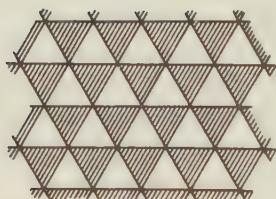


Fig. 16.

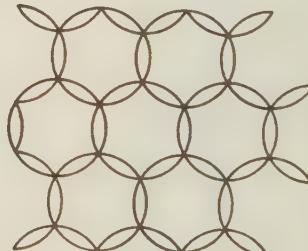


Fig. 17.

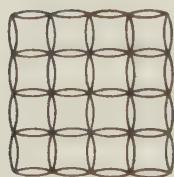


Fig. 18.

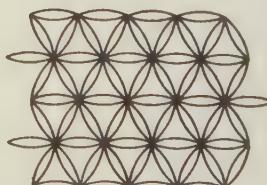


Fig. 19.

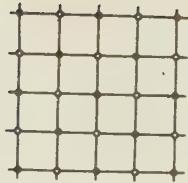


Fig. 20.

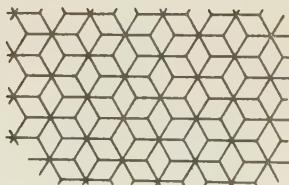


Fig. 21.

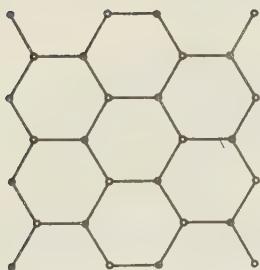


Fig. 22.

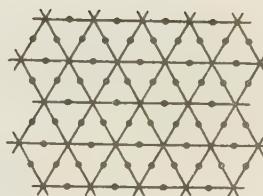


Fig. 23.

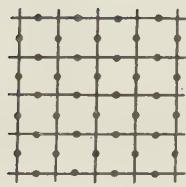


Fig. 24.

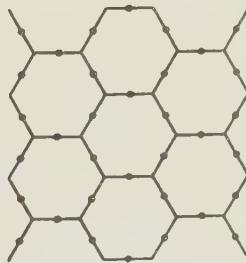


Fig. 25.

§ 3. Ergebnis.

9 Fälle, nämlich 6 Fälle B und 3 Fälle D beziehen sich auf Atomgitter, 19, nämlich 13 Fälle A und 6 Fälle C auf Verbindungen A_nB_m . Wir geben die Valenzverhältnisse tabellarisch wieder:

1. Atomgitter.

Valenz	Teilungen Nr.	Anzahl
3	28	1
4	14, 15, 27	3
6	16, 17, 26	3
8	18	1
12	19	1
		9

2. Molekülgitter.

(Ein A-Teilchen habe a B-Nachbarn, ein B-Teilchen b Nachbaratellchen A.)

a, b	Teilungen Nr.	Stöch. Verh.	Anzahl
3 3	22		
4 4	13, 20	1:1	5
6 6	42		
8 8	40		
2 4	1, 4, 24		
3 6	21	1:2	6
4 8	41		
6 12	7		
2 6	2, 6, 23	1:3	4
4 12	8		
2 8	5	1:4	1
2 12	3	1:6	1
2 3	25	2:3	2
4 6	9		
			49

Bei den Teilungen Nr. 7—12, 17—19 liegt Doppelbindung vor. Es scheint uns ein Hinweis für die Angemessenheit des Ansatzes zu sein, daß aus ihm das Phänomen der Mehrfachbindung mit herauskommt.

Alle Valenzbindungen zwischen demselben individuellen Atompaaar zählen als eine Koordinationsbindung. Man findet in der Tab. 2 nicht alle möglichen Koordinationszahlpaare vertreten, die Laves in seiner zitierten Arbeit § 2, II für ebene Molekülgitter ableitet. Insbesondere fehlen unter denen, bei welchen jede der beiden Zahlen größer als 2 ist, die Paare (3, 4) und (3, 5).

Wir können in den Molekülgittern auch die Bauzusammenhangs- und Koordinationsverhältnisse der A-Teilchen für sich und der B-Teilchen für sich bis ins einzelne überblicken. Alle A-Teilchen haben gleichwertige Lage, ebenso alle B-Teilchen. Der Bauverband ist (in den Atomgittern und) zwischen den A- und den B-Teilchen in den Molekülgittern stets netzartig. Die A-Teilchen für sich haben auch in diesen immer netzartigen Zusammenhang. Der von ihnen erzeugte Gitterkomplex gehört stets einem der Fälle der Tab. 1 an. Die B-Teilchen können in den Teilungen 2, 3, 5 auf zwei Arten Inseln bilden, entweder zu zweien oder zu bez. 6, 3, 4. Zwischen beiden möglichen Inselfällen gibt es in jedem Falle eine Lage, in der der Zusammenhang auch der B-Teilchen

unter sich netzartig ist mit der Koordinationszahl 3. Und zwar bilden dann die B-Teilchen in Fig. 2 die Teilung Nr. 28 (reguläre Sechsecksteilung); in Nr. 3 und 5 spannen sie eine Ebenenteilung auf, bei der wohl auch alle Ecken gleichwertig sind, aber nicht alle Kanten. Es handelt sich dann um die Teilung in Zwölf- und Dreiecke bzw. in Acht- und Vierecke mit lauter dreizähligen Ecken. In der Teilung Fig. 1 bilden die B-Teilchen Dreierinseln. In allen übrigen Teilungen ist auch der Verband der B-Teilchen unter sich netzartig, und die Kanten in diesen Netzverbänden sind gleichwertig. In Tab. 3 haben wir für jedes der 19 Molekülgitter die Atomgitter aufgeschrieben, die die A-Teilchen und die B-Teilchen je für sich bilden.

3. Atomverbände in den Molekülgittern.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	20	21	22	23	24	25
A	45	17	19	14	18	16	26	26	28	27	27	26	27	27	26	26	26	27	28
B	(3 i) s. Text!	27	s.T.!	15	28	15	15	27	27	26	27	27	27	27	28	26	15	27	15

Eingegangen den 3. November 1932.

Zur Kenntnis des Rotnickelkieses.

Von

W. Faber (Freiberg, Sa.).

(Mit 4 Textfiguren und 12 Figuren auf 3 Tafeln.)

Inhalt.	Seite
Einleitung	408
Kristallographische Bearbeitung	409
Beschreibung der Kristalle	410
Ermittlung des Achsenverhältnisses	410
Zwillingsbildungen	412
Chemische Bearbeitung	416
Methoden	417
Ergebnisse	417
Erzmikroskopische Untersuchungen	419
Beschreibung der Beobachtungen	419
Orientierte Schlitte	419
Derbes Material	421
Zusammenfassung der erzmikroskopischen Beobachtungen	422
Erklärungsversuche der erzmikroskopischen Beobachtungen	423
Schalenbau {1011}	423
Ätzfiguren und Lamellen auf (1010) und die Symmetrie des Rotnickelkieses	423
Die wedelartige Felderteilung	426
Thermische Untersuchung	426
Debye-Scherrer-Diagramme	427
Dichtebestimmungen	430
Zusammenfassung	432

Einleitung.

In mineralogischen Arbeiten wendet sich das Interesse des Verfassers meist nur einer oder ein paar Eigenschaften des Minerals zu; besonders vermißt man bei kristallographischen Arbeiten das Eingehen auf den Chemismus des Untersuchungsobjektes, umgekehrt finden bei analytischen Bearbeitungen kristallographische und strukturelle Fragen meist nicht die genügende Berücksichtigung.

Über Rotnickelkies fehlen gerade derartige systematische Untersuchungen; es erschien daher gerechtfertigt, solche an einem geeigneten Beispiel vorzunehmen. Achsenverhältnis, Zwillingsbildung, Chemismus, Symmetrie und sonstige Eigenarten des Rotnickelkieses sollten untersucht werden.

In einem größeren Stück der Sammlung des Mineralog.-Geolog. Institutes der T. H. Hannover, bezeichnet mit »Rotnickelkies, Hohendahl-Schacht, Eisleben, W. C. Kegel 1903«, wurde beim Zerschlagen in Handstücke ein gut ausgebildeter Kristall freigelegt (Fig. 1 u. 1a, Taf. 1). Die Handstücke zeigen derben Rotnickelkies eingesprengt in schwach rötlich gefärbten Kalkspat¹⁾ mit Stücken eines grauen dichten Kalkes, die besonders gegen den Rand des Handstückes vorhanden waren. An der Grenze von Rotnickelkies und Kalkspat hatten sich mehr oder weniger gut ausgebildete Kristalle von Rotnickelkies gebildet.

Kristallographische Bearbeitung.

Breithaupt (1, 2, 3), Kenngott (4), Sachs (5), Dürrfeld (6), Rosati (7), V. Goldschmidt und R. Schröder (8) beschäftigten sich mit der Kristallographie des Rotnickelkieses.

Breithaupt, der den Rotnickelkies zuerst als rhombisch ansah (1), faßte ihn bald als hexagonal auf (2, 3). Sachs bestimmt ihn als hexagonal-hemimorph (5), Dürrfeld (6) fand, daß die als hexagonale Pyramide auffaßbare Form {3034} (nach Goldschmidts und unserer Aufstellung {1012}) in den verschiedenen Sextanten in rhomboedrischem Rhythmus verschieden groß erscheint, so daß er sie als Kombination von positivem und negativem Rhomboeder ansah; weiter war bei seinen Kristallen in der Prismenzone die Form {1010} als trigonales Prisma entwickelt. Er folgerte daraus, daß der Rotnickelkies zur ditrigonalen-pyramidalen Klasse (rhomboedrisch-hemimorph) gehöre.

In der ditrigonal-pyramidalen Klasse tritt ein Rhomboeder nicht auf; Dürrfeld muß sich demnach getäuscht haben. Wie seine Beobachtungen richtig zu deuten sind, läßt sich aus seinen Angaben nicht ermitteln [auf die falsche Benennung einer Form bei Dürrfeld machten V. Goldschmidt und R. Schröder aufmerksam (8, S. 26)].

Als Begleiter von Maucherit beschrieb Rosati (7) einen Rotnickelkies von pyramidalem Habitus. Die beste kristallographische Bearbeitung verdanken wir V. Goldschmidt und R. Schröder (8); dort sind auch Vergleichstabellen mit den Messungen und Indizierungen der oben angeführten Autoren zu finden. Sie beobachteten an ihren Kristallen keinerlei Hemiedrie, stellen den Rotnickelkies also zur hexagonal-holoedrischen Klasse.

1) Der Kalkspat fluoresziert stark im ultravioletten Licht mit bräunlichroter Fluoreszenzfarbe.

Beschreibung der Kristalle.

Mit verdünnter Essigsäure wurde durch mäßiges Erwärmen der Kalkspat weggelöst und die Kristalle freigelegt; die meisten waren sehr klein (unter 1 mm Durchmesser).

Sie zeigten sämtliche nur Pyramide {1011}, Basis und Prisma {1010}; letzteres war häufig sehr klein oder fehlte ganz. Die Pyramidenflächen sind meistens gestreift (Fig. 1, 2 u. 3, Taf. 1), und zwar einmal || Schnittkante Pyramidenfläche — Basis; diese Streifung ist als Kombinationsstreifung zu deuten, entstanden durch alternierendes Wachstum von Pyramide und Basis (Fig. 2). Weiter tritt häufig eine Streifung || den Kanten aneinander grenzender Pyramidenflächen auf; auch dies ist eine Kombinationsstreifung, entstanden durch alternierendes Wachstum benachbarter Pyramidenflächen¹⁾. Da ein alternierendes Wachstum zweier Flächen einer Form kaum möglich ist, so gehören die Flächen der scheinbar hexagonalen Dipyramide zwei verschiedenen Formen an (trigonaler Rhythmus).

Ermittlung des Achsenverhältnisses.

Da die Pyramidenflächen der größeren Kristalle häufig wie »zerbrochen« aussehen (Fig. 3, Taf. 1), so ergaben die größeren Kristalle meist schlechte Reflexe; zur Ermittlung des Achsenverhältnisses konnten nur die Messungen an kleinen Kristallen (0,4—0,5 mm Durchmesser) verwendet werden. Diese kleinen Kristalle ergaben meist gute Reflexe.

Die Messungen wurden am zweikreisigen Goniometer, Modell C. Leiß (9), ausgeführt. Als Mittel aus 6 Kristallen ergab sich der $\nexists \{0001\} : \{1011\}$ zu $58^\circ 12' 42''$; daraus erhält man

$$p_0 = 1,613_8; a:c = 1:1,397_4.$$

Bei den zur Messung dienenden Kristallen wurde Wert darauf gelegt, daß möglichst viel Flächen der Form {1011} messbar waren; die Einzelwerte für den $\nexists \{0001\} : \{1011\}$ sind:

1) Diese Streifung läßt sich photographisch sehr schwer wiedergeben; bei dem trigonal ausgebildeten Kristall Nr. 11 (Fig. 2) ist das alternierende Wachstum aneinander grenzender Pyramidenflächen jedoch gut zu erkennen.

Kristall Nr. 9

(großer Kristall, Fig. 1 u. 1a, Taf. 1)

58° 21'	O_3
58 13	O_1
58 14,5	O_2
(58 32)	O_1'
58 21,1	O_2'

Mittel: 58 17,4

Kristall Nr. 2 (kleiner Kristall)

58°	8,6'
	9,8
	17,5
	11,9

Mittel: 58 11,5

Kristall Nr. 5 (kleiner Kristall)

58°	10'
	9

16

17

Mittel: 58 13

Kristall Nr. 7 (kleiner Kristall)

58°	17'
	12
	2
	10

Mittel: 58 10,3

Gesamtmittel: 58° 12' 42"

Kristall Nr. 11 (großer Kristall), trigonal
ausgebildet (Fig. 2, Taf. 1)

(mit einkreisigem Goniometer gemessen)

Schmale Pyramidenfläche 58° 42'

Breite	«	14
Schmale	«	3
Breite	«	7
Schmale	«	57 57

Die Güte der Reflexe des Kristalls Nr. 11 war jedoch nicht derart, daß ihre Ergebnisse zur Ermittlung des Achsenverhältnisses hätten verwendet werden können. Außer der Pyramide {1011} war noch eine Spur einer ziemlich flachen Pyramide vorhanden, meßbar war die Fläche jedoch nicht.

Verschiedene größere und kleinere Kristalle wurden außerdem noch gemessen; deren Werte sind jedoch nicht angegeben und auch zur Berechnung des Achsenverhältnisses nicht verwendet, da die Reflexe zu schlecht waren.

V. Goldschmidt und R. Schröder finden für das Achsenverhältnis $a:c = 1:1,377_8$, $p_0 = 1,591_0$, $\nexists \{0001\}:\{10\bar{1}0\} = 57^\circ 51'$; sie sehen die dritte Dezimale als gesichert an. Der Wert ist das Mittel aus Messungen an 12 ausgesuchten Kristallen der Fundorte Riecheldorf¹⁾, Mansfeld, Eisleben, Sangerhausen; die Einzelmessungen stimmen gut überein. Woher der Unterschied in den beiden Ergebnissen kommt, läßt sich schwer entscheiden; vielleicht enthielten die Goldschmidtschen Kristalle etwas mehr NiSb (Breithauptit) isomorph zugemischt. Analysen sind dort nicht angegeben. Die entsprechenden Werte für Breithauptit sind: $p_0 = 1,4943$, $\nexists \{0001\}:\{10\bar{1}0\} = 56^\circ 12'$.

1) Wird jetzt Richeldorf geschrieben.

Aus Debye-Scherrer-Aufnahmen (Präzisionsaufnahmen) folgt für unser Material $a:c = 1:1,393$ (s. später).

Zwillingsbildung.

Bei der kleinen Gruppe des Kristalls Nr. 9 (Fig. 1 u. 1a, Taf. 1) war zu untersuchen, ob die kleinen Kristalle nach bestimmten Zwillingsgesetzen mit dem großen Hauptkristall verwachsen waren. Tatsächlich konnte nachgewiesen werden, daß die Kristalle II u. III in Zwillingsstellung zu Kristall I stehen.

Die ganze Gruppe wurde auf dem zweikreisigen Goniometer gemessen, erst die obere Hälfte, dann mit neuer Justierung die untere Hälfte; die Ergebnisse beider Meßreihen sind jedoch auf eine Aufstellung umgerechnet, und zwar so, daß die abgebrochene Basis des Hauptkristalls $\varrho = 0$ haben würde. Die Flächenbezeichnungen sind (vgl. Fig. 1a):

Pyramidenflächen: O_1 , O_2 usw. für die obere Hälfte,
 O'_1 , O'_2 usw. für die untere Hälfte,
Prismenflächen: P_1 , P_2 usw.

Gemessene Werte

Hauptkristall (Kristall I)

Pyramidenflächen	ϱ	φ	
	58° 9'	0° 4'	O_3 , zwei Reflexe
	58 21	0 0	besserer Wert, heller und schärfer
	58 43	300 3	O_1 , gut
	58 34	240 9	O_3 , zwei Reflexe
	58 45	240 0	wahrscheinlicherer Wert
(57 55	179 20)		sehr schlecht
121 28	299 59	O'_1 , schlecht	
121 39	239 53	O'_3 , gut	

Priamenflächen	ϱ	φ	
	(90° 0'	0° 45')	P_3 , sehr schlecht
	90 20	299 57	P_1 , zwei Reflexe
	90 5	299 58	wahrscheinlicherer Wert
(90 54	239 49)	P_2 , schlecht	

Kristall II

Pyramidenflächen	ϱ	φ	
	59° 0'	322° 1'	O_1 , mäßig
	43 30	26 9	O_2 , schlecht
	119 12	344 20	O'_1 , gut
	105 3	37 47	O'_2 , schlecht

Prismenflächen	ϱ	φ	
	88,5° (1—2° genau)	333° 36'	P_1 , sehr schlecht
	73 34'	33 44	P_2 , schlecht

Kristall III

Pyramidenflächen	ϱ	φ	
	$2^{\circ} 21'$	308° — 346°	O_2 , schlecht
	83° — 85°	6° — 9°	O_1' , schlecht

Prismenflächen ϱ φ
 31° 45° nur Schimmermessung
 67' 6'' 344' 33'' P_1 , gut

Kristall IV

Hier konnten die einzelnen Flächen ihrer Art nach nicht sicher erkannt werden; sie seien deshalb mit a, b, c bezeichnet.

	ϱ	φ	
a)	77° 32'	18° 25'	Basis ? gut
b)	24 24	355 18	Pyramidenfläche ? mäßig
c)	51 47	75 10	Pyramidenfläche ? mäßig.

Gleichbenannte Flächen des Hauptkristalls und der kleinen Kristalle liegen symmetrisch zur jeweiligen Zwillingsebene.

Für die Kristalle I u. II ist Zwillingsebene (1341); Tab. I gibt eine Gegenüberstellung der für den Kristall II gemessenen Werte und der für einen Zwillling nach (1341) errechneten theoretischen Werte.

Für die Kristalle I u. III ist Zwillingsebene $(01\bar{1}\bar{1})$; die Gegenüberstellung der Werte gibt Tab. II.

Tabelle I.

Gemessene und berechnete Werte für Zwilling nach (1341).

	Hauptkristall I	Kristall II (gemessen)	Berechnet für Zwilling (1341)	Winkel zwischen den entsprechenden Flächen des Haupt- kristalls I und Kri- stall II (gemess.)	Pol der Zwillingsebene (1341)
P_1	ϱ 90° 4'	φ 299° 58'	ϱ 88° 35'	φ 333° 36'	Berechnet für Zwilling (1341)
					Winkel zwischen den entsprechenden Flächen des Haupt- kristalls I und Kri- stall II (berechnet)
					(ber. $\neq \omega$)
P_2	90 0 240 0	73 31 33 11	71 7 34 23	143 1 146 10	ϱ 80° 16'
O_1	58 13 300 3	59 0 322 1	55 50 349 25	18 44 16 24	φ 46° 6'
O_2	58 14 240 0	43 30 26 9	39 31 27 23	95 58 92 52	
O'_1	121 28 299 58	119 12 344 20	113 46 342 2	38 25 38 6	
O'_2	121 39 239 53	105 3 37 47	101 55 33 59	141 17 140 9	

Tabelle II.

Gemessene und berechnete Werte für Zwilling nach (0111).

	Hauptkristall I		Kristall III (gemessen)		Berechnet für Zwilling (0111)		Winkel zwischen den entsprechenden Flächen des Haupt- kristalls und Kri- stall III (gemess.) (ber. $\propto \omega$)		Pol der Zwillingsebene (0111) (berechnet)	
	ϱ	φ	ϱ	φ	ϱ	φ			ϱ	φ
P_1	90° 4'	299° 58'	67° 6'	344° 33'	63° 24'	344° 27'	49° 43'	50° 52'	58° 15,5'	60° 0'
O_2	58 14	240 0	2 21	316-308°	5 15	240 0	57	53 0		
O_1'	421 28	299 58	83-85°	6-9°	80 42	11 15	etwa 75°	79 20		

Tabelle III.

Gemessene und berechnete Werte für Zwilling nach (2133).

	Hauptkristall I		Kristall IV (gemessen)		Berechnet für Zwilling (2133)		Winkel zwischen den entsprechenden Flächen des Haupt- kristalls I und Kri- stall IV (gemess.) (ber. $\propto \omega$)		Pol der Zwillingsebene (2133)	
	ϱ	φ	ϱ	φ	ϱ	φ			ϱ	φ
Basis	0° 0'	—	77° 32'	18° 25'	68° 58'	19° 6'	77° 32'	68° 58'	55° 34'	199° 6'
O_3	58 21	0 0	21 24	355 18	20 5	325 54				
O_4	58 21	60 0	51 47	75 10	37 56	68 54				

Die Berechnung geschah auf Grund des Gesetzes, daß einmal der Pol der Fläche (a) des normal aufgestellten Hauptkristalls, der Pol der entsprechenden Fläche (b) des Zwillingskristalls und der Pol Z der Zwillingsebene in einer Zone liegen müssen. Weiter gilt dann noch für den $\propto \omega$ zwischen den Flächenpolen (a) und (b):

$$\frac{\omega}{2} = \propto (Z : a) - 90^\circ.$$

In Fig. 12 (stereographische Projektion) sind die Formen {0001}, {1011}, {1010} und {1120} für den ursprünglichen Kristall und für einen Zwilling nach (1344) eingetragen (berechnet und gefunden). Es ist jedoch der Übersichtlichkeit wegen immer nur die obere Hälfte des Kristalls berücksichtigt. Gemeinsame Zonen sind [2113], [1102] und [7520]¹⁾.

Fig. 13 zeigt dasselbe für einen Zwilling nach (0111). Gemeinsame Zonen sind: [2110], [0112], [1121] und [1011]. Außerdem haben

1) Die Bezeichnung und Berechnung der Zonen erfolgte nach L. Weber, Das viergliedrige Zonensymbol des hexagonalen Systems, Z. Krist. 57, 200—203.

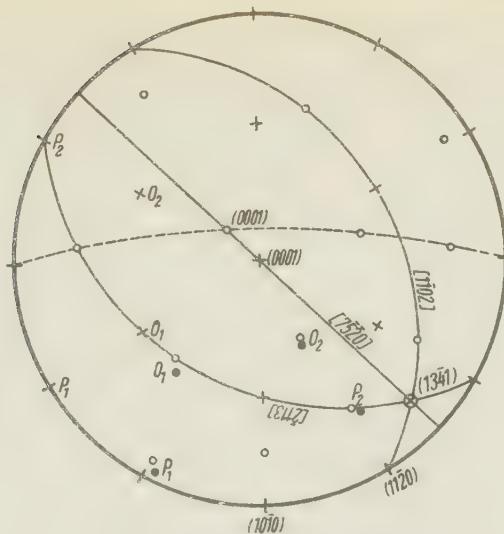
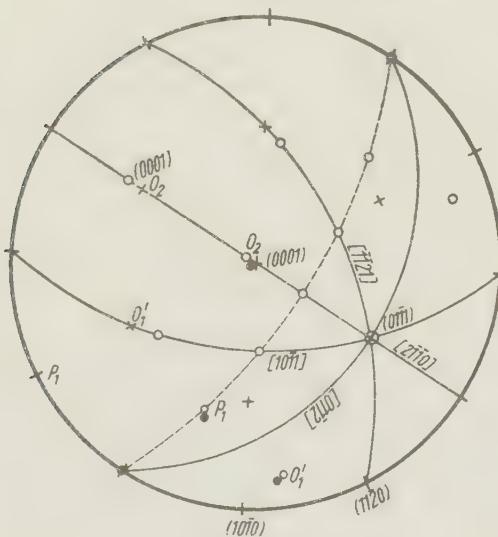
Fig. 12. Zwillingsnach $(13\bar{4}1)$.Fig. 13. Zwillingsnach $(04\bar{1}1)$.

Fig. 12 u. 13. Eingetragen sind die Formen: $\{0001\}$, $\{10\bar{4}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$, jedoch immer nur die obere Hälfte, mit Ausnahme von O'_1 in Fig. 13, die unten liegt. Es bedeuten:

- $+$: Flächen des normal aufgestellten Kristalls,
- \circ : Flächen des Kristalls in Zwillingsstellung, konstruiert,
- \bullet : Flächen des Kristalls in Zwillingsstellung, gemessen.
- Zonenkreis mit Zonensymbolen: beiden Kristallen gemeinsame Zonen.

die Zonenachsen [0332] des Hauptkristalls und [0001] des in Zwillingsstellung stehenden Kristalls annähernd dieselbe Richtung; sie schließen einen Winkel von $0^\circ 52'$ miteinander ein. Außerdem sind je 2 Flächen des hexagonalen Prismas 2. Stellung beider Kristalle einander parallel.

Die Zwillingsgesetze nach (1341) [bzw. (3141)] und nach (0111) [bzw. (1011)] sind ziemlich sicher. V. Goldschmidt und R. Schröder (8) haben an einem Vierling schon das Gesetz nach (1011) nachgewiesen; das nach (3141) ist neu. Die Form {3141} wurde an Kristallen nie beobachtet, jedoch tritt sie im Laue-Bild durch starke Intensität hervor (10), sie ist also eine im Kristallbau wichtige Fläche.

Für die Kristalle I u. IV konnte kein einfaches Zwillingsgesetz ermittelt werden; auch gelang die Identifizierung der Flächen des Kristalls IV nicht eindeutig. Eine allerdings nicht sehr wahrscheinliche Möglichkeit ist: Zwillingsebene (2133); Tab. III gibt die Gegenüberstellung der gemessenen und der theoretischen Werte. Die Übereinstimmung ist nicht gut; dies Zwillingsgesetz ist also sehr unwahrscheinlich.

Außer den hier beschriebenen Zwillingsgesetzen nach (1011) und (3141) wurde durch erzmikroskopische Beobachtung eine Zwillingsbildung nach (0001) und eine solche nach (2023) wahrscheinlich gemacht.

Das Gesetz nach (0001) wird durch Ätzerscheinungen an einem orientierten Anschliff $\parallel (10\bar{1}0)$ wahrscheinlich gemacht; siehe bei »Ätzfiguren und Lamellen auf (1010)«, S. 424. Das Gesetz nach (2023) folgt aus der Beobachtung, daß in einem orientierten Anschliff $\parallel (10\bar{1}0)$ ein solcher annähernd $\parallel (0001)$ enthalten war; siehe die Arbeit: »Reflexion und Bireflexion von Rotnickelkies (im Druck, Z. Krist.)«.

Chemische Bearbeitung.

Das System *Ni-As-Sb* ist zwar noch nicht bearbeitet, doch fand W. F. de Jong auf röntgenographischem Wege, daß Rotnickelkies und Breithauptit weitgehend Mischkristalle bilden (13). Breithauptit hat das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1,294$, $p_0 = 1,4943$. Es war deshalb von Wert, die Zusammensetzung des kristallographisch bearbeiteten Materials zu kennen, zumal eine neuere Analyse nicht vorliegt (11), kristallographisch gemessenes Material auch noch nie analysiert worden war.

Durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure bei mäßiger Wärme wurde das Erz möglichst vom Kalkspat befreit, dann sorgfältig ausgesucht und zur Analyse pulverisiert. Als Beimengungen waren dann noch Reste von Gangmaterial vorhanden; auf dem Erz lag noch ein dunkler Anflug, dessen Natur leider nicht ermittelt werden konnte.

Methoden (vgl. auch 16, S. 350 ff.).

Röstaufschluß: Feingepulverte Substanz langsam und vorsichtig im Tiegel oder kleiner Kasserole abgeröstet, in HCl und etwas HNO_3 gelöst, eingedampft, von SiO_2 abfiltriert, aus HCl -saurer Lösung Reste von As und Sb mit H_2S gefällt, Filtrat eingedampft, Acetattrennung. Dann $Fe(OH)_3$ zweimal mit Ammoniak gefällt (da wenig Fe vorhanden, wurde beim zweiten Aufschluß auf Acetattrennung verzichtet). Filtrate mit $Na_2CO_3 + NaOH$ gefällt, basisches Ni -Carbonat abfiltriert, dieses dann wieder in H_2SO_4 gelöst, ammoniakalisch gemacht und elektrolysiert, die Metalle gewogen, in HNO_3 gelöst und Ni und Co nach Nitritmethode bzw. mit α -Nitroso- β -naphtol getrennt; bei Nitrittrennung Co elektrolytisch bestimmt, bei Trennung mit α -Nitroso- β -naphtol als Co_3O_4 .

H_2SO_4 -Aufschlüsse zur Bestimmung von As und Sb . Fein gepulvertes Material mit konz. H_2SO_4 unter HNO_3 -Zusatz erhitzt; der HNO_3 -Zusatz ist notwendig, da ohne diesen der Aufschluß zu lange dauert. Die HNO_3 bewirkt jedoch, daß man nach Vertreiben der überschüssigen HNO_3 und Zerstören der Nitrosylschwefelsäure 5wertiges As in der Lösung hat, das durch H_2S nur sehr schwierig vollständig gefällt werden kann. Es wurde deshalb in einem zweiten Aufschluß so verfahren, daß das Erzpulver (0,8 g) mit einer Mischung von 8 cm³ konz. H_2SO_4 , 1 cm³ konz. HNO_3 und 2 cm³ Wasser versetzt wurde; die anfänglich starke Reaktion läßt rasch nach und wird auf dem Wasserbad oder dem Sandbad zu Ende geführt; dann wird bei hoch gelegtem Uhrglas (mit 3 Glashaken) die überschüssige H_2SO_4 etwas abgedampft. die Nitrosylschwefelsäure durch H_2O zerstört und nun so lange schweflige Säure zugesetzt, bis die Lösung schwach danach riecht; der Überschuß wird nun weggekocht und in die heiße Lösung H_2S eingeleitet. Das nach der Reduktion größtenteils in 3wertiger Form enthaltene As wird durch H_2S rasch und vollständig gefällt. Die Sulfide werden abfiltriert, gewaschen, mit Na_2S -Lösung vom Filter gelöst; Cu und Pb bleiben als Sulfide ungelöst im Rückstand. Die Sulfosalzlösung von As und Sb wird angesäuert, zur Vorsicht kurze Zeit H_2S eingeleitet, die Sulfide abfiltriert, mit 10%iger Ammoniaklösung, der 3 cm³ H_2O_2 und etwas Weinsäure zugefügt wird, vom Filter gelöst und zu Arsen- bzw. Antimonsäure oxydiert. As wird nunmehr mit alkalischer Mg -Mischung gefällt, Sb bleibt dank des Weinsäurezusatzes in Lösung. Der $(NH_4)_2MgAsO_4$ -Niederschlag wird umgefällt schließlich durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, getrocknet und geglüht. Aus dem ersten Filtrat wird Antimon durch H_2S ausgefällt, das Sulfid durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, in einem Exsikator, der statt des Trocknungsmittels rauchende HNO_3 und ein Schälchen mit Br enthält, oxydiert und schließlich samt dem Untersatz langsam getrocknet, gebrannt und als Sb_2O_4 gewogen. Die Behandlung des, die Metalle enthaltenden Filtrates ist der bei dem Röstaufschluß befolgten analog.

Schwefel wurde in einem Soda-Salpeter-Aufschluß nach Entfernung der SiO_2 als $BaSO_4$ bestimmt.

	Ergebnisse.	
	Röstaufschluß I	Röstaufschluß II
SiO_2	0,25%	0,20%
Rückstand	0,04	0,02
Cu	0,02	0,017
Fe	0,07	0,03
Ni	nicht bestimmt	43,15
Co	0,49 (Nitritmeth.)	0,47 (α -Nitroso- β -naphtol)
$CaCO_3$	0,38	0,32

$H_2SO_4 - HNO_3$ -Aufschlüsse		
	mit SO_2 reduziert	ohne Reduktion
SiO_2	0,23%	(0,17%)
Rückstand	0,04	0,06
Fe	0,07	nicht best.
Ni	43,35	" "
Co	0,48	" "
As	55,06	55,11
Sb	0,14	0,15

Soda-Salpeter-Aufschlüsse		
	I	II
S	0,48%	0,42%
(vor Flammengasen nicht vollständig geschützt)	(vor Flammengasen gut geschützt)	

Die Analyse ergibt somit

	Gewichts%	Mol-Verhältnis
Ni	43,25%	737,0
Co	0,49	8,3
Fe	0,05	0,9
Cu	0,02	0,3
As	55,10	735,4 (At.-Gewicht: 74,93)
Sb	0,15	1,2
S	0,15	4,7
$CaCO_3$	0,35	
SiO_2	0,23	
Rückstand	0,05	
	99,84	

Wir sehen, das vorliegende Analysenmaterial von $NiAs$ war noch mit Gangart (SiO_2 , $CaCO_3$) verunreinigt, sonst jedoch rein. Die Breithauptitkomponente ist sehr gering (0,17 Mol%), so daß eine weitgehende Mischbarkeit beider Komponenten aus diesem Vorkommen von Rotnickelkies nicht gefolgert werden kann.

Ob Cu , Fe und S Verunreinigungen des Analysenmaterials in Form besonderer Mineralien sind, oder ob sie dem Rotnickelkies selbst isomorph beigemengt sind, kann bei ihrer geringen Menge nicht entschieden werden.

Erzmikroskopisch war im Anschliff neben Rotnickelkies kein anderes Mineral zu erkennen.

Das Molverhältnis zeigt bei Berechnung auf einfache Arsenide, Antimonide und Sulfide einen geringen Überschuß der Metalle, der wahrscheinlich nicht in Analysenfehlern begründet ist, sondern den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Die im Dölter (11) zusammengestellten Analysen weisen sämtliche mehr Verunreinigungen auf. Wegen des beträchtlichen Schwefelgehaltes, den die meisten Analysen ergaben, vermutete C. F. Rammelsberg sogar, daß dem Schwefel eine besondere Rolle im Rotnickelkies zukomme. Das Material jener Analysen war jedoch nicht erzmikroskopisch geprüft worden, so daß der Schwefelgehalt auf Beimengung der Erze zurückgeführt werden kann.

Erzmikroskopische Untersuchungen.

Untersucht wurden orientierte Anschlüsse und Anschlüsse von derbem Material. Zum Ätzen wurde saure $KMnO_4$ -Lösung benutzt (12), die jedoch nicht ganz sicher arbeitete; versucht wurde auch elektrolytische Ätzung und Ätzung mit *Br*-Dampf, die jedoch beide keine besseren Resultate ergaben.

Die Anfertigung der orientierten Schläiffe geschah folgendermaßen: die Kristalle wurden so gewählt, daß die anzuschleifende Fläche am Kristall schon vorhanden war. Nun wurde der Kristall mit Hilfe einer Glasplatte so in Siegellack bzw. einer Harzmischung eingebettet, daß die Ebene des Einbettungsmittels (wurde durch Aufdrücken auf Glasplatte erhalten) und anzuschleifende Fläche übereinstimmten. Kontrolliert wurde die Lage der angeschliffenen Fläche durch Goniometermessung gegen benachbarte natürliche Flächen. Die Genauigkeit der Lage ist $\frac{1}{2}$ — 1° .

Zuerst war versucht worden, diese orientierten Anschlüsse direkt mit dem Wülfingschen Schleifdreibfuß herzustellen, wodurch eine größere Genauigkeit in der Lage der Schläiffe hätte erreicht werden können. Bei der Kleinheit der angeschliffenen Flächen (5 — 10 mm^2) war es jedoch ohne Einbettung nicht möglich, ebene und gut polierte Anschlüsse zu erhalten; eine möglichst ebene Fläche war aber für die erzmikroskopische Untersuchung notwendig.

Beschreibung der Beobachtungen.

Orientierte Schläiffe.

Schläiff $\parallel \{10\bar{1}0\}$, Kristall Nr. 9 u. Nr. 43 (große Kristalle).¹⁾

Ungeätzt: Reflexionspleochroismus stark. Unter gekreuzten Nikols verhält sich die ganze Fläche einheitlich, die Anisotropieeffekte sind sehr stark. Beim Drehen des Tisches 4 Auslösungsstellungen mit gerader Auslösung; der Schläiff ist dann nicht ganz dunkel, er behält vielmehr einen dunkelgrau-braunen Ton bei. In den beiden Diagonalstellungen treten jedoch ganz verschiedene Interferenzfarben auf, in der einen bläue mit violettem Einschlag, in der andern Diagonalstellung graugrüne (schiefergrüne). Dies Verhalten scheint für ein Mineral einer Wirtelgruppe aus Symmetriegründen merkwürdig.

1) Unter: $\parallel \{10\bar{1}0\}$ usw. ist hier und im folgenden zu verstehen: \parallel einer Fläche der Form $\{10\bar{1}0\}$ usw.

Geätzt: Gute Ätzungen ergab nur Kristall Nr. 9. Es wurden beobachtet: 1. Ätzlinien bzw. -Rillen || Kante Prisma-Pyramide ($\parallel a$ -Achse); 2. dieser Kante ebenfalls parallel einige scharf und gerade begrenzte Lamellen, die im unpolarisierten reflektierten Licht wegen andersartigen Angriffes des Ätzmittels dunkler erschienen. Die Fig. 4, Taf. 2 zeigt eine Grenze solcher Lamellen; die Oberflächenstruktur diesesseits und jenseits der Lamellengrenze ist verschieden.

3. Es wurden bei einem gelungenen Versuch Ätzfiguren wie in Fig. 4 erhalten, bei einem andern solche wie in Abb. 5a und 5b, Taf. 2.

Ätzlinien und Lamellen erscheinen nach dem Abschleifen, Polieren und erneuten Ätzen an derselben Stelle wieder, bis auf eine gesetzmäßige Verschiebung. Der exakte Beweis hierfür konnte an einem Anschliff von derbem Material erbracht werden (s. S. 422).

Beim Versuch, den Schliff $\parallel (10\bar{1}0)$ mit Br-Dampf zu ätzen, wurde leider der Kristall verdorben, so daß er für einen weiteren orientierten Anschliff nicht mehr verwendet werden konnte, er wurde deshalb beliebig angeschliffen. Dieser Anschliff zeigte nun auch die wedelartige Felderteilung (s. Krist. Nr. 10); der nach Schliff $\parallel (10\bar{1}0)$ homogen erscheinende Kristall Nr. 9 ist demgemäß auch inhomogen.

Schliff $\parallel \{10\bar{1}1\}$ Kristall Nr. 10 und Nr. 12, Fig. 3, Taf. 1 (große Kristalle).

Ungeätzt: Die Schritte zeigen viele herausgebrochene Stellen, starken Reflexionspleochroismus, zwischen gekreuzten Nikols symmetrische Auslöschung; jedoch löst der ganze Schliff nicht zugleich aus; die Schluiffläche ist, besonders



Fig. 6. $30/_{\sqrt{2}}$; gekreuzte Nikols, annähernd Auslöschungsstellung. Schliff $\parallel \{10\bar{1}1\}$ des Kristalls Nr. 10. Die Figur zeigt deutlich die wedelartige Felderteilung bei einem Einkristall, der äußerlich mit Ausnahme des am unteren Ende mit angeschliffenen kleinen Kriställchens vollkommen homogen erschien.

gegen die Mitte zu, in wedelartige Felder geteilt, deren Längserstreckung der Höhe der Pyramidenfläche mehr oder weniger parallel geht (Fig. 6). Diese wedelartige Felderteilung tritt besonders deutlich hervor, wenn der Schliff nahe einer Auslösungsstellung ist; in Diagonalstellung unterscheiden sich die einzelnen Felder nicht in ihrer Interferenzfarbe, die Felderteilung ist in dieser Stellung nicht erkennbar. Bei den beiden Diagonalstellungen findet man ebenfalls wieder verschiedene Interferenzfarben, ähnlich wie bei $\text{Schliff} \parallel \{10\overline{1}0\}$; dies Verhalten zwischen gekreuzten Nikols ist ja kennzeichnend für Rotnickelkies.

Geätzt: In den untersuchten Fällen konnten nie Ätzlinien oder Lamellen erhalten werden, auch keinerlei Ätzfiguren. Dagegen wurden durch die Ätzung die Grenzen der oben beschriebenen wedelartigen Felder etwas herausgearbeitet, so daß diese Felderteilung auch ohne gekreuzte Nikols eben noch wahrnehmbar war. Sonst waren im geätzten Schliff kleine kreuz und quer verlaufende Risse zu sehen; diese Trennfugen waren natürlich schon vor der Ätzung vorhanden, nur nicht wahrnehmbar. An den Stellen, an denen mehrere solcher Risse ein kleines Stück der Schlifffläche umgaben, brach dieses beim Schleifen leicht aus; so finden die vielen im Schliff beobachteten scharfkantigen Löcher ihre Erklärung.

Es wurde nun versucht, an dem Kristall Nr. 10 einen Schliff $\parallel \{0001\}$ zu legen; dies gelang jedoch nicht exakt (Fehler etwa 10°); demgemäß blieb zwischen gekreuzten Nikols der Schliff nicht dunkel, zeigte auch, allerdings nur sehr schwach, noch die wedelartige Felderteilung; beim Ätzen wurde, wie erwartet, ein konzentrischer hexagonaler Polygonzug von Ätzlinien erhalten.

Schliff $\parallel \{0001\}$, Kristall Nr. 11 (großer Kristall).

Ungeätzt: Kein Reflexionspleochroismus; zwischen gekreuzten Nikols die ganze Fläche einheitlich und in allen Tischstellungen ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht. Die Fläche ist nicht ganz dunkel, sie hat vielmehr einen dunkelgraubraunen Ton.

Geätzt: Neben einer großen Anzahl von herausgeätzten Rissen und sehr kleinen Ätzfiguren, deren Form nicht erkannt werden konnte, wurde durch die Ätzung eine hexagonale Zonarstruktur herausgearbeitet. Nach erneutem Abschleifen und Polieren wurde versucht, elektrolytisch zu ätzen; es ergaben sich tiefe Ätzfurchen ebenfalls in hexagonalem Rhythmus.

Ein dann durch den Kristall Nr. 11 in beliebiger Richtung gelegter Anschliff zeigte die wedelartige Felderteilung.

Anschliffe von derbem Material.

Außerdem wurden noch viele Schritte von derbem Rotnickelkies des Hohen-dahler Vorkommens untersucht; durch Schritte anderer Vorkommen wurden die Beobachtungen ergänzt.

Bei den meisten Körnern war im ungeätzten Anschliff zwischen gekreuzten Nikols die wedelartige Felderteilung zu erkennen, nie jedoch bei solchen, die $\parallel \{0001\}$ lagen (daran zu erkennen, daß sie beim Drehen des Tisches zwischen + Nikols dunkel blieben).

Bei der Ätzung wurden sehr häufig Ätzrillen erhalten, die je nach Lage des Korns in parallelen Scharen oder in konzentrischen Polygonzügen verliefen. Die Körner, auf denen bei der Ätzung diese Linien nicht erzeugt werden konnten, zeigten zwischen gekreuzten Nikols immer intensivere Interferenzfarben und die wedelartige Felderteilung besonders deutlich, lagen demgemäß wahrscheinlich annähernd $\parallel \{10\overline{1}1\}$. An einer geeigneten Stelle konnte durch mehrmaliges Abschleifen, Polieren,

Ätzen und Festhalten des Bildes mittels Photographie bewiesen werden, daß die durch das Ätzen hervorgerufenen Linien und Rillen, nach erneutem Abschleifen, Polieren und Ätzen immer an derselben Stelle wieder erschienen; ihre Entstehung ist demnach auf Eigenschaften der Rotnickelkieskristalle selbst und nicht etwa auf Zufälligkeiten beim Schleif-, Polier- oder Ätzprozeß zurückzuführen (keine Ätzspaltbarkeit). Aus der ganzen Serie seien nur 2 Figuren derselben Schliffstelle gezeigt, Fig. 8, Taf. 3 nach dem ersten Schleifen, Polieren und Ätzen, Fig. 9, Taf. 3 nach dem dritten Schleifen, Polieren und Ätzen. Bei genauem Betrachten und Nachmessen erkennt man, daß bei Fig. 9 alle Korngrenzen und auch die Ätzlinien etwas verschoben sind, jedoch in gesetzmäßiger Weise als Folge des Tieferlegens der Schlifffläche. Die weitere Umgebung dieser Stelle zeigt schön die Ätzlinien und Polygonzüge Fig. 7, Taf. 2.

Die Fig. 10 und 11, Taf. 2 zeigen dieselbe Stelle zwischen gekreuzten Nikols, das eine Mal ungeätzt (Fig. 10), das andere Mal geätzt (Fig. 11).

Ein Vergleich dieser beiden Figuren soll zeigen, daß die Ätzlinien häufig die Grenzen der wedelartigen Felderteilung ohne allzu große Störung überschreiten; dasselbe Verhalten zeigen auch Zwillingslamellen (Richelsdorf). Weiter zeigen uns die beiden Figuren, wie vorsichtig man mit den Beobachtungen von geätzten Anschliffen unter gekreuzten Nikols sein muß. Scheinen doch Kristalle, die durch die Fig. 10 sich als einheitlich erwiesen haben, nun geätzt beim Betrachten unter gekreuzten Nikols (Fig. 11) durchaus uneinheitlich zu sein, man denkt an Zwillinge entsprechend den Aragonitzwillingen.

Zusammenfassung der erzmikroskopischen Beobachtungen.

Im ungeätzten Anschliff: Reflexionspleochroismus; zwischen gekreuzten Nikols starke Anisotropieeffekte, gerade bzw. symmetrische Auslöschung auf Schliffen $\parallel \{10\bar{1}0\}$ und $\parallel \{10\bar{1}1\}$; bei beliebigen und bei orientierten Schliffen — $\parallel \{10\bar{1}0\}$ und $\parallel \{10\bar{1}1\}$ — in den beiden Diagonalstellungen verschiedene Interferenzfarben, in der einen Stellung blau mit violettem Einschlag, in der andern graugrün (schiefergrün); Isotropie auf Schliffen $\parallel \{0001\}$. Wedelartige Felderaufteilung (Fig. 6 u. 10) bei allen Schlifflagen mit Ausnahme $\parallel \{10\bar{1}0\}$ und $\parallel \{0001\}$, die sich vollständig einheitlich verhielten.

Im geätzten Anschliff: Man beobachtet 1. Ätzlinien und Ätzrillen, die bei Schliffen $\parallel \{10\bar{1}0\}$ parallel der a -Achse verlaufen; bei Schliffen $\parallel \{10\bar{1}1\}$ wurden keine derartigen Ätzlinien herausgearbeitet. Bei Schnitten, die zwischen $\{10\bar{1}1\}$ und $\{0001\}$ liegen, und besonders bei solchen $\parallel \{0001\}$ bilden die Ätzlinien Polygonzüge oder regelmäßige Sechsecke (Fig. 7, Taf. 2). 2. Weiter wurden auf einem Schnitt $\parallel \{10\bar{1}0\}$ Lamellen herausgeätzt, die im unpolarisierten Licht sich durch ihre dunklere Reflexfarbe von der Umgebung abhoben (Unterschiede in der Oberflächenstruktur); sie verliefen ebenfalls parallel der a -Achse. 3. An demselben Schliff erschienen auch Ätzfiguren, die die Lamellengrenzen ohne Änderung der Form überschritten (Fig. 4, Taf. 2).

Erklärungsversuche der erzmikroskopischen Beobachtungen.

1. Schalenbau $\parallel \{10\bar{1}1\}$, daher die Ätzlinien und Ätzrillen.

Die Rotnickelkieskristalle sind häufig aus konzentrischen Schalen aufgebaut und zwar \parallel Pyramide $\{10\bar{1}1\}$.

Durch die Schritte $\parallel \{10\bar{1}0\}$ und $\parallel \{0001\}$ werden die Schalen abgeschnitten, die Schnittgeraden erscheinen als Ätzlinien, die auf $\{10\bar{1}0\}$ $\parallel \alpha$ -Achse verlaufen, auf $\{0001\}$ regelmäßige Sechsecke bilden (Fig. 7, Taf. 2); an dem abgebrochenen Eck des Kristalls Nr. 12 (Fig. 3 Taf. 1) ist dieser Schalenbau direkt zu sehen. Nun enthält unser Material nach der analytischen Untersuchung sehr wenig *Co*, *Sb*, *Fe* und *S*, die als isomorphe Beimengungen in Betracht kommen, deshalb können diese Zonen wohl auch nur durch die Art des Wachstums und nicht durch chemische Verschiedenheit bedingt sein. Gegen die Annahme dieses Schalenbaues $\parallel \{10\bar{1}1\}$ spricht der Umstand, daß bei Schritten $\parallel \{10\bar{1}1\}$ keine Ätzlinien \parallel Pyramidenkanten gefunden wurden, die theoretisch auftreten müßten; man kann jedoch annehmen, daß diese Richtung der Ätzlinien durch die Ätzung schwer herausgearbeitet werden kann.

Bei Bildung eines Rotnickelkieskristalles ist zuerst nur Pyramide $\{10\bar{1}1\}$ und vielleicht Basis vorhanden, erst allmählich tritt bei weiterem Wachstum das Prisma hinzu, wie denn diese letztere Form bei den kleinen Kristallen (0,4 mm Durchmesser) auch sehr untergeordnet war oder überhaupt fehlte, während Basis und Prisma bei größeren Kristallen beträchtliche Ausmaße erreichten (Fig. 1 u. 1a, Taf. 1).

2. Ätzversuche auf Anschliff $\parallel \{10\bar{1}0\}$ des Kristalls Nr. 9 und Symmetrie des Rotnickelkieses.

Außer den Ätzlinien und Ätzrillen wurden Ätzfiguren und Lamellen erhalten (Fig. 4, 5a u. 5b, Taf. 2).

Ätzfiguren.

In Fig. 14 sind zwei Ätzfiguren der Fig. 5b vergrößert herausgezeichnet. Sie lassen keine horizontale, $\parallel \{0001\}$, oder vertikale, auf der Schlifffläche \perp stehende Symmetrieebene zu.

Die Ätzfiguren bzw. die stehengebliebenen Ätz Hügel sind so scharf begrenzt, daß man fragen kann, welchen kristallographischen Flächen diese Grenzen folgen (23). Mißt man die Winkel

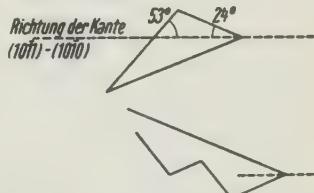


Fig. 14. Ätzfiguren auf $\{10\bar{1}0\}$, vgl. Fig. 5a u. 5b, unsymmetrisch in bezug auf eine horizontale und auf eine vertikale Symmetrieebene.

dieser Begrenzungen gegen die $\parallel a$ -Achse verlaufenden Ätzlinien, so findet man zweierlei Winkel. Der eine beträgt im Mittel 53° , der andere 24° .

Die Rechnung zeigt, daß die Pyramidenflächen (0111) bzw. (1101) die Prismenfläche (1010) unter einem Winkel von $54^\circ 25'$ gegen die Horizontale schneiden, ihre Spuren auf (1010) also diesen Winkel mit den Ätzlinien bilden. Weiter bilden die Spuren der Pyramidenflächen (0113) bzw. (1103) auf der Prismenfläche (1010) mit den Ätzlinien einen Winkel von $24^\circ 41'$. Diese beiden Flächen können also wohl die Begrenzung der Ätzfiguren sein. Sowohl {1011} wie auch {1013} sind Formen, die an natürlichen Kristallen auftreten (8), beide Flächen zeichnen sich außerdem bei Debye-Scherrer-Aufnahmen durch verhältnismäßig starke Interferenzen aus.

Nun kann man aber beide Schnittwinkel, den von 53° und den von 24° mit der Horizontalen auch aus einer Form, nämlich der dihexagonalen bzw. ditrigonalen Form {3143} ableiten. Die Fläche (3143) ergibt den Schnittwinkel $24^\circ 58'$, die Fläche (1343) einen solchen von $54^\circ 25'$.

Die Form {3143} wurde an Kristallen nie gefunden; ihre Indizes sind auch zu hoch, als daß die entsprechenden Interferenzen in einer normalen Pulveraufnahme gefunden werden könnten; Aminoff gibt sie in seinem Laue-Diagramm nicht an.

Lamellen.

Schwer zu erklären sind die durch die Ätzung hervorgerufenen Längen \parallel Kante Prisma — Pyramide, die sich im unpolarisierten auffallenden Licht von ihrer Umgebung durch eine dunklere Färbung unterscheiden (Fig. 4, Taf. 2). Dieser Farb- bzw. Helligkeitsunterschied konnte nur die Folge einer durch die Ätzung verursachten Oberflächenverschiedenheit der Lamellen und ihrer Umgebung sein, da im ungeätzten Zustand sich die gesamte Schlifffläche auch unter gekreuzten Nikols vollständig einheitlich verhielt. Eine Erklärungsmöglichkeit für diese Lamellen ist wohl nur Zwillingsbildung, und zwar, da im ungeätzten Schliff unter gekreuzten Nikols die Lamellen ja nicht zu erkennen sind, und weiter die Ätzfiguren die Lamellengrenzen ohne jede Änderung der Form überschreiten (Fig. 4, Taf. 2), ein Zwilling nach (0001); Verwachsungsebene wäre (0001). Ein Zwilling nach (0001) ist nur möglich, wenn der einfache Rotnickelkieskristall an sich zu einer Klasse ohne horizontale Symmetrieebene gehört, eine Annahme, die auch durch die Symmetrie der Ätzfiguren auf {1010} gefordert wird.

Die Symmetrie des Rotnickelkieses.

Der Rotnickelkies besitzt keine Hexagyre, sondern nur eine Trigyre und keine Symmetrieebenen $\parallel a$ -Achsen. Dies schließe ich aus folgendem.

Häufig findet man auf den Flächen der Pyramide $\{10\bar{1}1\}$ eine Streifung \parallel den Kanten der angrenzenden Pyramidenflächen. Dies ist eine Kombinationsstreifung; manchmal kann man direkt ein alternierendes Wachstum zweier benachbarter Pyramidenflächen beobachten (Fig. 2). Die scheinbar hexagonale Pyramide $\{10\bar{1}1\}$ ist also sehr wahrscheinlich eine Kombination zweier trigonaler Formen. Dies zeigt auch der trigonal ausgebildete Kristall Nr. 11 (Fig. 2, Taf. 4).

Die Ätzfiguren und die Lamellen (Zwillingsbildung nach (0001)) auf Anschliff $\parallel \{10\bar{1}0\}$ lassen keine horizontale Symmetrieebene zu. Weiter verbieten die Ätzfiguren (Fig. 14) auch eine Symmetrieebene $\parallel \{11\bar{2}0\}$.

Eine rhomboedrische Ausbildung wurde nicht beobachtet.

Es sind für Rotnickelkies also nur noch möglich die Symmetrieklassen C_3 und, falls eine rhomboedrische Ausbildung übersehen worden wäre¹⁾, noch die Symmetrieklassen D_3 und C_{3v} . Groth ordnete den Rotnickelkies in die Symmetrieklasse C_{3v} ein.

Nun zeigt aber ein Laue-Diagramm $\perp (0001)$ dihexagonale Symmetrie (10); dem entspricht auch die für Rotnickelkies ermittelte Struktur. In der gesamten Literatur ist jedoch nur diese eine Laue-Aufnahme von Rotnickelkies vorhanden. Oben wurde jedoch gezeigt, daß der Kristall Nr. 9 durch Zwillings- bzw. Viellingsbildung im ganzen betrachtet scheinbar hexagonal holoedrischen Bau erhält. Es ist nun leicht möglich, daß das Kriställchen, das Aminoff zur Aufnahme des Laue-Diagramms diente, auch eine derartige Viellingsbildung aufwies und so dann das Laue-Bild volle hexagonale Symmetrie vortäuschte.

Es sei auch noch darauf hingewiesen, daß beim Magnetkies, für den ebenfalls auf Grund eines volle hexagonale Symmetrie zeigenden Laue-Diagramms (14) dieselbe Struktur wie für Rotnickelkies angenommen wird, nach magnetischen Messungen von P. Weiß (15) die Richtungen der $3a$ -Achsen nicht gleichwertig sind. E. Kaiser (15) schließt daraus auf Zwillingsbildung rhombisch-pseudohexagonaler Einzelkristalle, Beckenkamp (15) auf Zwillings- bzw. Viellingsbildung trigonaler Einzelkristalle.

1) Dürrfeld (6) wollte rhomboedrische Ausbildung beobachtet haben.

3. Erklärungsversuch der wedelartigen Felderteilung und über eine evtl. Polymorphie des Rotnickelkieses.

Erklärungsmöglichkeiten für diese wedelartige Felderteilung sind:

- a) Subparalleles Wachstum oder unvollständige Zwillingsbildung mit annähernd parallelen *c*-Achsen.
- b) »Undulöse Auslöschung« durch Druck.
- c) Polymorphie, derart, daß Rotnickelkies bei höherer Temperatur einer höheren Symmetrieklasse angehört (Quarz).

Zu a) In der Literatur (12, 24) wird diese Erscheinung wohl größtenteils unter »eisblumenartigen Gebilden« begriffen und auf subparalleles Wachstum zurückgeführt. Dagegen spricht das Verhalten äußerlich gut ausgebildeter Einkristalle (Fig. 6, S. 420); aus demselben Grund ist unvollständige Zwillingsbildung mit annähernd parallelen *c*-Achsen unwahrscheinlich. Ausschließen lassen sich jedoch diese beiden Erklärungsmöglichkeiten nicht, zumal durch diese Arbeit eine andere befriedigendere Erklärung nicht gegeben werden kann.

Zu b) »Undulöse Auslöschung« durch Druck vermag die Erscheinung nicht zu erklären; es wäre dann unverständlich, warum diese Erscheinung in beinahe allen Schlitften, gleichviel welcher Herkunft, mit großer Regelmäßigkeit auftritt.

Zu c) Der ganzen Erscheinung nach hat die Annahme einer Polymorphie sehr viel für sich. Wenn beim Umwandlungspunkt eine wesentliche Volumänderung stattfindet, so sind damit auch die zahlreichen Risse und Sprünge in Schlitften von Einkristallen erklärt.

So wurde versucht, einen derartigen Umwandlungspunkt nachzuweisen. Dies geschah durch röntgenographische Untersuchungen und durch Aufnahme von Erhitzungs- bzw. Abkühlungskurven. Mit all diesen Mitteln konnte jedoch ein Umwandlungspunkt nicht nachgewiesen oder eine Polymorphie auch nur wahrscheinlich gemacht werden.

Thermische Untersuchung.

Das System *Ni-As* ist von K. Friedrich bis zu der Zusammensetzung *NiAs* untersucht (17). Die Kristallart *NiAs* hat nach ihm vom Schmelzpunkt (968°) bis 600° keinen Umwandlungspunkt.

Da *NiAs* beim Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff leicht unter Bildung von As_2O_3 abröstet, so mußten die thermischen Untersuchungen im luftleeren Raum vorgenommen werden. Hierzu wurde eine Art von Kölbechen aus Porzellan benutzt, das nach dem Füllen mit der Substanz evakuiert und am Sauerstoffgebläse abgeschmolzen wurde (22). Die Temperaturmessungen geschahen mit einem geeichten Platin-

Platinrhodium-Element und Galvanometer. Es wurden eine Erhitzungs- und Abkühlungskurve des ungeschmolzenen Materials aufgenommen, die keinerlei Haltepunkte zeigten.

Sodann wurde bis 1040° erhitzt, eine Temperatur, die über dem in der Literatur genannten Schmelzpunkt (968°) liegt (17). So konnte bei der Abkühlung zugleich der Erstarrungspunkt der Kristallart *NiAs* gemessen werden; die Wärmetönung ist ziemlich groß, der Knick in der Kurve scharf. Der Schmelzpunkt des vorliegenden Materials (Zusammensetzung sh. analytische Bearbeitung) wurde zu $969-971^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Weder auf dieser noch auf zwei weiteren Abkühlungskurven konnte jedoch eine einigermaßen sichere Wärmetönung als Hinweis auf eine Modifikationsänderung nachgewiesen werden; der zeitliche Verlauf der Abkühlung wurde bis 200° verfolgt; unter 200° war die Abkühlung so langsam, daß es aussichtlos war, auf diesem Wege eine Wärmetönung nachzuweisen.

Die thermische Untersuchung ergab also wohl eine Bestimmung des Erstarrungspunktes des Rotnickelkieses, jedoch keinerlei Hinweis auf eine polymorphe Umwandlung.

Erzmikroskopische Untersuchung des umgeschmolzenen und des abgeschreckten Materials.

Nach Beendigung der Versuche wurde das Porzellankölbchen zerschlagen und der Regulus erzmikroskopisch untersucht. Der Regulus ließ sich sehr leicht zerschlagen, er zerbröckelte sogar infolge des geringen Zusammenhaltes den Korngrenzen entlang.

Für die Debye-Scherrer-Aufnahmen war je eine bei 300° und bei 600° 4 Stunden lang getemperte und dann in Eiswasser abgeschreckte Probe des im Vakuum umgeschmolzenen Materials notwendig. Auch von diesen Proben wurden Anschlüsse untersucht. Farbe, Reflexionspleochroismus, Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nikols waren beim langsam abgekühlten, dem von 300° und dem von 600° abgeschreckten Material dieselben wie beim ursprünglichen Rotnickelkies.

Bei den umgeschmolzenen und bei den abgeschreckten Proben waren die einzelnen Körner meist rundlich umgrenzt; sie waren auch immer ganz dicht und zeigten nie die bei Einkristallen des natürlichen Rotnickelkieses beobachteten Löcher und Risse. Unter gekreuzten Nikols löschten sie einheitlich aus, nie wurde auch nur eine Andeutung der wedelartigen Felderteilung wahrgenommen.

Beim Ätzen mit saurer $KMnO_4$ -Lösung wurden auch nie parallele Ätzlinien oder Ätzlinien in Polygonzügen erhalten. Dieses Ätzverhalten ist sehr auffällig, besonders auch deshalb, weil K. Friedrich bei seiner Untersuchung des Systems *Ni-As* (17) fand, daß gerade für die Kristallart *NiAs* das Auftreten der parallelen Ätzlinien charakteristisch sei.

Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Die Struktur des Rotnickelkieses ist bekannt; mit ihrer Ermittlung haben sich befaßt: Aminoff (10), W. F. de Jong (13, 18), N. Alsén (14).

I. Oftedal (19, 20). Die Struktur von $NiAs$ ist nach diesen Untersuchungen ein Typus, der bei vielen Stoffen wiederkehrt (s. Strukturbericht (21)).

Es war nun immer noch möglich, daß trotz des negativen Ergebnisses der thermischen Untersuchungen der Rotnickelkies doch einen Umwandlungspunkt besitzt. Entweder konnte die Umwandlung sehr träge vor sich gehen, so daß die bei hoher Temperatur beständige Form von $NiAs$ bei niedriger Temperatur instabil vorliegt; oder aber war der thermische Effekt bei der Umwandlung so gering, daß er nicht wahrzunehmen war.

Tabelle IV.
 $NiAs$ I, ursprüngliches Material.

Eisenstrahlung ungefiltert, $\varrho = 0,43$ mm, Drehkamera $\varnothing = 57,3$ mm.

Indices	$\sin^2 \theta/2$		Intensitäten	
	gemessen	berechnet	geschätzt	berechnet
(1010)	0,0981	0,0959	1	87
(1011) β	0,1125	0,1096	3	206
(1011)	0,1355	0,1331	6	711
(1012) β	0,2061	0,2014	4	280
(1120) β	0,2417	0,2370	3	206
(1012)	0,2493	0,2447	8	780
(1120)	0,2926	0,2877	7	571
(2021) β	0,3505	0,3466	1—2	53
(1013) β	0,3572	0,3544	1—2	55
(2021)	0,4261	0,4208	5	146
(1013)	0,4356	0,4307	4—5	152
(2022) β	0,4417	0,4384	2	102
(2022)	0,5366	0,5324	7	282
(2023) β	0,5877	0,5944	2	37
(0004)	0,5986	0,5954	2—3	84
(2130)		0,6743		61
(2132) β	0,6751	0,6752	3	186
(1014)	0,6930	0,6941	1	61
(2131)	0,7089	0,7085	8	206
(2023)	0,7167	0,7184		102
(3030) β		0,7140	2	89
(1124) β	0,7262	0,7266	2	178
(2132)	0,8167	0,8204	15	518
(3032) β ?	0,8397	0,8334	1	—
(3030)	0,8597	0,8631	10	247
(1124)	0,8779	0,8829	20	490

Quadratische Form:

$$(Fe_a) \sin^2 \theta/2 = 0,0959 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0372 (l^2)$$

$$(Fe_\beta) \sin^2 \theta/2 = 0,0790 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0306 (l^2)$$

$$a = 3,602 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1,3905$$

$$c = 5,009 \text{ \AA}$$

$$\sigma_x = 7,789$$

Es wurden deshalb drei Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht und zwar:

NiAs I: Ursprüngliches Material, s. Tab. IV.

NiAs II: Im Vakuum geschmolzenes und langsam abgekühltes Material (zu den thermischen Untersuchungen benutzt), s. Tab. V (Präzisionsaufnahme). Wenn bei dieser Probe die bei hoher Temperatur beständige Modifikation instabil vorliegt, so muß die Aufnahme die dieser Modifikation entsprechenden Interferenzlinien zeigen.

NiAs III: Bei 600° getemperte und in einer Kältemischung abgeschreckte Probe, s. Tab. V (Präzisionsaufnahme). 2,6 g des umge-

Tabelle V.

Präzisionsaufnahmen von *NiAs II* u. *III*, verkehrt eingelegter Film, Pulver, gedreht, ungefilterte Eisenstrahlung, Kameraumfang 358,3 mm,

Blende 1,5 mm; 24 kV, 6 mA, Belichtungszeit 12 Stunden.

NiAs II = umgeschmolzen ($\varrho = 0,25$ mm),

NiAs III = abgeschreckt ($\varrho = 0,27$ mm).

Indices	$\sin^2 \theta/2$		Intensitäten geschätzt, und Bemerkungen		
	gemessen		berech- net	NiAs II	
	NiAs II	NiAs III		NiAs III	
(2131) β	—	0,5802	0,5810	nicht gemessen	1, verwaschen
(0004) α_1	0,5925	0,5900	0,5904	1, verwaschen	1, verwaschen
(2132) β	0,6724	0,6705	0,6723	1, verwaschen	1
(2431) α_1	0,7050	0,7052	[0,7050 0,7080]	4, doppelt	5, doppelt
$\alpha_2\}$					
(2023) α_1	0,7145	0,7145	[0,7139 0,7169]	2, doppelt	1—2, doppelt
$\alpha_2\}$					
(1124) β	0,7236	0,7215	0,7225	2, verwaschen	1, verwaschen
(2132) α_1	0,8451	0,8149	0,8157	8, scharf	8, scharf
(2132) α_2	0,8185	0,8185	0,8192	5, scharf	5, scharf
(3030) α_1	0,8591	0,8578	0,8590	3	4
(3030) α_2	0,8629	0,8621	0,8627	2, verwaschen	2, verwaschen
(1124) α_1	0,8762	0,8766	0,8767	8, scharf	8, scharf
(1124) α_2	0,8804	0,8804	0,8805	5	5
	0,9432	0,9434	—	1, verwaschen	1, verwaschen

$$\text{Formelkonstanten: } K_{a_1} \begin{cases} 0,09544 \\ 0,03690 \end{cases} \quad K_{a_2} \begin{cases} 0,09585 \\ 0,03706 \end{cases} \quad K_\beta \begin{cases} 0,07866 \\ 0,03041 \end{cases}$$

$$\lambda_{ka_1} = 1,9324; \quad \lambda_{ka_2} = 1,9366; \quad \lambda_{k\beta} = 1,754$$

$$a = 3,610; \quad c = 5,028; \quad c/a = 1,393.$$

schmolzenen Materials wurden 4 Stunden bei 600° in einer evakuierten und zugeschmolzenen Röhre aus schwer schmelzbarem Glas erhitzt und dann in einer Kältemischung (etwa = -15°) abgeschreckt; die Temperatur von 600° liegt sicher über der Bildungstemperatur des Rotnickelkieses. Wenn Rotnickelkies eine bei höherer Temperatur beständige Modifikation besitzt, so ist es wahrscheinlich, daß die Probe bei 600° in dieser vorlag; nicht sicher ist allerdings, ob sie diese beim Abschrecken auch beibehielt.

Die Tab. IV u. V enthalten eine Zusammenstellung der gemessenen $\sin^2 \vartheta/2$ und der, aus den angegebenen Indizes und den quadratischen Formen berechneten $\sin^2 \vartheta/2$; ebenso sind die geschätzten und die berechneten Intensitäten aufgeführt; letztere sind Literaturwerte (18). Indiziert man die gefundenen Linien nach Aminoff und nach W. F. de Jong (10, 13), so stimmen die Intensitäten, besonders die der beiden letzten Linien, nämlich (1124) und (3030) schlecht mit den berechneten überein. Folgt man jedoch dem Vorgang von N. Alsén (14), und wechselt die Indizierung der beiden angeführten Linien, so stimmen die geschätzten und die berechneten Intensitäten besser überein; demgemäß ist bei unseren Aufnahmen die Indizierung in dieser Weise durchgeführt worden.

Ein Vergleich der Werte von *NiAs* I, II u. III und der Literaturwerte zeigt, daß das Debye-Scherrer-Diagramm des ursprünglichen, des umgeschmolzenen und des von 600° abgeschreckten Materials dasselbe ist, und daß diese übereinstimmen mit den in der Literatur angegebenen; sie besitzen also dieselbe Struktur.

Trotz dieses negativen Ergebnisses wäre jene Polymorphie doch noch möglich, wenn die Modifikationsänderung sehr leicht und ohne wesentliche Wärmetönung vor sich ginge, demgemäß die Hochmodifikation sich nicht durch Abschrecken bei tiefer Temperatur instabil erhalten läßt. Dies ließe sich durch Röntgenaufnahmen bei höherer Temperatur prüfen; leider konnten derartige Aufnahmen aus apparativen Gründen nicht gemacht werden. Eine Nachprüfung in dieser Richtung wäre sehr erwünscht.

Dichtebestimmungen.

Zur weiteren Prüfung auf Polymorphie wurden an umgeschmolzenen und von 300° bzw. von 600° abgeschreckten Proben spez. Gewichtsbestimmungen ausgeführt. Bei einem ersten Abschreckversuch schien nämlich das abgeschreckte Material eine größere Dichte (engeres Gitter) zu haben als das langsam abgekühlte; es schien dies sowohl aus Debye-Scherrer-Aufnahmen (keine Präzisionsaufnahmen), wie aus allerdings nicht sehr genauen Dichtebestimmungen zu folgen (kleine

Einwaagen). Eine genauere Nachprüfung mit neuen Abschreckversuchen und Präzisionsaufnahmen bestätigte jedoch dieses Ergebnis nicht; vielmehr sind natürlicher Rotnickelkies, von 600° bzw. 300° abgeschreckter, umgeschmolzener und langsam abgekühlter Rotnickelkies in bezug auf Struktur und auf Dichte innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

Die Bestimmungen der Dichte erfolgten nach der gewöhnlichen Pyknometermethode, jedoch wurde durch Absaugen des halb mit ausgekochtem Wasser gefüllten Pyknometers die Luft aus dem Pulver entfernt, dann erst wurde mit ausgekochtem Wasser vollends aufgefüllt und das Pyknometer nunmehr in den Thermostaten gebracht (20°). Nach der Herausnahme aus dem Thermostaten wurde immer genau 15' bis zur Wägung gewartet (natürlich auch bei der Auswägung des Gefäßes).

Durch das Absaugen konnten kleine Mengen des Pulvers verlorengehen. Um diese Verluste zu ermitteln, wurde nach mehrmaliger Einstellung und Wägung des gefüllten Pyknometers dessen Inhalt durch einen Glasfilteriegel gesaugt, das Pulver quantitativ auf einen Filteriegel gebracht, sofort scharf abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgespült, wiederum scharf abgesaugt und nun der gefüllte Tiegel bei Zimmertemperatur unter einer Glaskugel getrocknet und gewogen.

Die Ergebnisse, bezogen auf Wasser von 4° und Vakuum, sind (Temperatur des Thermostaten: 20°):

$$\left. \begin{array}{l} \text{langsam abgekühlt: } 7,733 \\ \text{v. } 300^\circ \text{ abgeschreckt: } 7,732 \\ \text{v. } 600^\circ \text{ abgeschreckt: } 7,736 \end{array} \right\} \pm 0,003 \left\{ \begin{array}{l} \text{etwaige Fremdmaterialien} \\ \text{nicht berücksichtigt.} \end{array} \right.$$

Es sind dies Mittelwerte aus je 4 Einwaagen.

Schon bei Gelegenheit der analytischen Untersuchung war eine spez. Gewichtsbestimmung im Anorg.-Chemischen Institut der T. H. Hannover ausgeführt worden¹⁾. Es wurde gefunden:

$$d = 7,720 \text{ (bei } 25^\circ\text{), unkorrigiert.}$$

Nun sind aber, der Analyse zufolge, 0,67% Fremdmaterial (SiO_2 , $CaCO_3$ und Rückstand) von der Dichte etwa 2,8 in dem Material vorhanden, dessen Dichte mit Pyknometermethode bestimmt wurde. Berücksichtigt man dies, so erhält man als Dichte des natürlichen Rotnickelkieses (bezogen auf Wasser von 4° und Vakuum):

$$d_{4,v}^{25} : 7,784 (\pm 0,001).$$

Dieser Wert ist bis auf die Unsicherheit bei der Berücksichtigung des beigemengten Gangmaterials genau. Beim Umschmelzen wurde das Fremdmaterial teilweise beseitigt; bei den umgeschmolzenen und den abgeschreckten Proben ist bei der Bestimmung der Dichte eine solche

1) Es wurde nach der Methode von W. Biltz und E. Birk gearbeitet; Z. anorg. Ch. 134, 130. 1924. Diese besteht darin, daß man die Pyknometerflüssigkeit zum eingewogenen Pulver in das Pyknometer fließen läßt, solange dies evakuiert ist. Man vermeidet so das Anhaften von Luftbläschen am Pulver.

Korrektur für etwa noch vorhandene Fremdmaterialien nicht angebracht worden.

Zusammenfassung.

Rotnickelkies vom Fundort Hohendahl-Schacht, Eisleben, wurde kristallographisch, erzmikroskopisch (orientierte und beliebige Anschlüsse, ungeätzt und geätzt), analytisch und thermisch untersucht; auch seine Dichte wurde bestimmt. Zum Vergleich wurden Anschlüsse anderer Fundorte mit herangezogen.

Ergebnisse zur Kristallographie des Rotnickelkieses.

Parallel den Kanten zweier Pyramidenflächen tritt häufig eine Kombinationsstreifung auf; ein trigonal ausgebildeter Kristall wurde gefunden; eine Zwillingsbildung nach (0001) ist wahrscheinlich. Daraus und aus Ätzfiguren an orientierten Schliffen folgt für die Symmetrie des Rotnickelkieses, daß diese nicht der Klasse D_{6h} entspricht, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern wahrscheinlich einer der Klassen C_3 oder D_3 .

Die Rotnickelkieskristalle sind häufig in Schalen $\parallel \{10\bar{1}1\}$ aufgebaut.

Das Achsenverhältnis ist:

$$a:c = 1:1,397_4; p_0 = 1,613_6.$$

Das Zwillingsgesetz nach $(10\bar{1}1)$ wird bestätigt, das nach $(31\bar{4}1)$ neu gefunden. Ätzerscheinungen an Schliffen $\parallel \{10\bar{1}0\}$ lassen auf Zwillingsbildung nach (0001) schließen; möglich ist auch ein Zwillingsgesetz nach $(20\bar{2}3)$.

Ergebnisse zum Chemismus.

Der untersuchte Rotnickelkies ist verhältnismäßig sehr rein; die Breithauptitkomponente beträgt nur 0,17 Mol%. Die analytischen Werte stimmen unter Berücksichtigung der isomorphen Vertretungen auf die Formel $NiAs$ mit einem geringen Überschuß der Metalle.

Wedelartige Felderteilung, Möglichkeit einer Polymorphie.

Äußerlich scheinbar homogene Kristalle erweisen sich zwischen gekreuzten Nikols meist als inhomogen. Die naheliegende Vermutung, daß es sich dabei um eine Umwandlung im festen Zustand handle, konnte durch Dichtebestimmungen, thermische und röntgenographische Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die Möglichkeiten, diese wedelartige Felderteilung auf subparalleles Wachstum, unvollständige Zwillingsbildung oder »undulöse Auslöschung« durch Druck zurückzuführen, werden besprochen.

Der Erstarrungspunkt des analysierten Rotnickelkieses wurde zu 969—971° bestimmt. Die Pulveraufnahmen (Präzisionsaufnahmen) des natürlichen, umgeschmolzenen und des abgeschreckten Rotnickelkieses stimmen mit den in der Literatur erwähnten überein, doch wurde die Indizierung nach einem Vorschlag von N. Alsén durchgeführt.

Für die Dichten, nach Pyknometermethode bestimmt, wurde gefunden (bezogen auf Wasser von 4° und Vakuum).

Natürlicher Rotnickelkies 7,784 Verunreinigungen berücksichtigt.

Umgeschmolzener und langsam abgekühlter Rotnickelkies 7,733
Bei 600° getemperter und abgeschreckter Rotnickelkies 7,736
Bei 300° getemperter und abgeschreckter Rotnickelkies 7,732 } etwaige Verunreinigungen nicht berücksichtigt.

Über die Reflexion und die Bireflexion von Rotnickelkies wird in einer besonderen Arbeit berichtet werden (im Druck, Z. Krist.).

Die röntgenographischen und thermischen Untersuchungen wurden im Metallographischen Institut der Bergakademie ausgeführt. Herrn Dr. Vaupel möchte ich für die Herstellung der Aufnahmen danken, Herrn Dipl.-Ing. Schramm für seine Hilfe bei den thermischen Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. Heike danke ich für die Erlaubnis, diese Untersuchungen in seinem Institut ausführen zu dürfen.

Die Arbeit entstand in den Mineralogischen Instituten der T. H. Hannover und der Bergakademie Freiberg (Sa.). Herrn Prof. Dr. P. J. Beger und Herrn Prof. Dr. H. v. Philipsborn danke ich das Interesse an vorliegender Arbeit und für manche Förderung.

Literatur.

1. Breithaupt, Die Krystallisation des rothen Nickel-Kieses. Schweigg. J. Ch. u. Physik 68, 444. 1833.
2. Breithaupt, Über das Verhältnis der Formen zu den Mischungen krystallierter Körper. J. pr. Ch. 4, 249—71, bes. 266. 1835.
3. Breithaupt, Pogg. Ann. 51, 515. 1840.
4. Kenngott, Übers. Min. Forsch. 1858, 210.
5. Sachs, Über die Kristallform des Rotnickelkieses. Ber. Preuß. Akad. 2, 856—60. 1902.
6. Dürrfeld, Über Rotnickelkies von Riechelsdorf. Z. Krist. 49, 477—79. 1911.
7. Rosati, Nickelin mit pyramidalem Habitus als Begleiter des Maucherits. Atti Linc. Mem. (5) 22, II, 243—45; Z. Krist. 58, 393. 1914.
8. V. Goldschmidt und R. Schröder, Über Rotnickelkies. Beitr. Krist. 2, 35—46.
9. C. Leiß, Die modernen optischen Meßinstrumente des Kristallographen und Petrographen, ihre Beschreibung und Justierung. Fortschr. Min. 10, 28.

10. G. Aminoff, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Wurtzit und Rotnickelkies. Z. Krist. **58**, 203—49. 1923.
11. Dölter, Handb. d. Min. **4**, 1, 705.
12. Schneiderhöhn, Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen usw. S. 162.
13. W. F. de Jong und H. W. V. Willem, Verbindungen vom Bautypus des Pyrrhotins. Physica **7**, 74—79. 1927.
14. N. Alsén, Röntgenographische Untersuchung der Kristallstrukturen von Magnetkies, Breithauptit, Pentlandit, Millerit und verwandter Verbindungen. Geol. Föreningens I. Stockholm. Förhandlingar **47**, 19—72. 1925.
15. Eine Reihe von Arbeiten, angeführt in «Die Kristallform des Magnetkieses» von E. Kaiser. Cblt. Min. **1906**, 261; Referate dieser Arbeiten von Beckenkamp in Z. Krist. **48**, 520. 1907; dort auch eigene Schlußfolgerungen Beckenkamps aus den Messungen von P. Weiss über die Symmetrie des Magnetkieses.
16. H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen. S. Hirzel, Leipzig 1930.
17. K. Friedrich, Das System Ni-As. Metall u. Erz **10**, 659. 1913; Z. Metallurg. **4**, 200—246. 1907.
18. W. F. de Jong, Die Struktur des Nickelins. Physica **5**, 194—198.
19. Ivar Oftedal, Über einige Kristallstrukturen vom Typus NiAs. Z. physikal. Ch. **128**, 435—453. 1927.
20. Ivar Oftedal, Röntgenographische Untersuchungen von Manganarsenid, Eisentellurid, Nickelstannid und Platinstannid. Z. physikal. Ch. **132**, 208—16. 1928.
21. Strukturber. S. 84 und 143.
22. Heike, Internat. Z. Metallogr. **4**, 443—45. 1913; Metall u. Erz **21**, 472—74. 1924.
23. Straumanis, Über den Abbau von Metallkristallen durch Ätzmittel. Z. Krist. **75**, 430—48. 1930.
24. Schneiderhöhn-Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie, Bd. 2.

Figurenunterschriften der Tafeln 1, 2 und 3.

Fig. 1. $\frac{30}{1}$; Kristall Nr. 9. Kristalle II und III stehen in Zwillingsstellung mit Kristall I; II nach $(31\bar{4}1)$, III nach $(10\bar{1}1)$, vgl. Textfiguren 12 und 13. — Wegen der Flächenbezeichnung auf dem Deckblatt siehe kristallographische Bearbeitung.

Fig. 2. $\frac{13}{1}$. Kristall Nr. 11 mit trigonaler Ausbildung, zeigt deutlich das alternierende Wachstum von Pyramide $\{10\bar{1}1\}$ und Basis; auch alternierendes Wachstum zweier Pyramidenfläche $(10\bar{1}1)$ und $(0\bar{1}\bar{1}1)$.

Fig. 3. $\frac{25}{1}$. Kristall Nr. 12 zeigt »zerbrochene« Pyramidenfläche und an dem abgebrochenen Eck den Schalenbau $\parallel \{10\bar{1}1\}$.

Fig. 4. $\frac{600}{1}$. Schliff $\parallel \{10\bar{1}0\}$, Krist.-Nr. 9; geätzt; ohne Nikol; Ölimmersion; Lamellengrenze $\parallel a$ -Achse; die Struktur der Oberfläche diesseits und jenseits der Lamellengrenze ist verschieden; die Ätzfiguren überschreiten diese Grenze ohne Änderung ihrer Form.

Fig. 5a. ${}^{300}/_1$; kein Nikol; Ölimmersion; Ätzfiguren auf Schliff $\parallel \{10\bar{1}0\}$ des Kristalls Nr. 9; Richtung der Ätzrillen = Richtung α -Achse.

Fig. 5b. Dasselbe wie Fig. 5a, jedoch ${}^{700}/_1$. \swarrow = Richtung der Kante: Pyramide $\{10\bar{1}1\}$, Prisma $\{10\bar{1}0\}$. (In Textfig. 14 sind die Ätzfiguren erklärt.)

Fig. 7. ${}^{50}/_1$; kein Nikol. Beliebiger Schliff durch derben Rotnickelkies; das Bild zeigt schön Ätzlinien in parallelen Scharen und Polygonzügen.

Fig. 8. ${}^{100}/_1$; ohne Nikol. Beliebiger Schliff durch derben Rotnickelkies. Geätzt mit saurer $KMnO_4$ -Lösung. Die Figur zeigt Ätzlinien in verschiedener Anordnung auch Korngrenzen.

Fig. 9. ${}^{100}/_1$; ohne Nikol. Dieselbe Stelle wie Fig. 8, jedoch nach zweimaligem Abschleifen, Polieren und Anätszen; die Ätzlinien erscheinen wieder, genau wie bei Fig. 8, nur infolge des Tieferlegens der Schlifffläche um einen gesetzmäßigen Betrag verschoben.

Fig. 10. ${}^{50}/_1$; gekreuzte Nikols. Beliebiger Schliff durch derben Rotnickelkies; annähernd dieselbe Stelle wie Fig. 9. Ungeätzt.

Fig. 11. ${}^{50}/_1$; gekreuzte Nikols. Beliebiger Schliff durch derben Rotnickelkies; dieselbe Stelle wie Fig. 10, jedoch geätzt mit saurer $KMnO_4$ -Lösung.

Freiberg i. Sa., den 1. Nov. 1932, Institut f. Mineralogie u. Lötrohrprobierkunde der Bergakademie.

Eingegangen, den 4. November 1932.

The Crystal Structure of Potassium Bromoselenite.

By

J. L. Hoard and B. N. Dickinson in Pasadena.

(With 2 figures.)

Potassium bromoselenite is one of a group of compounds of the general formula R_2MX_6 which crystallize as regular octahedra, and presumably have the potassium chlorostannate structure¹). It has been of interest to confirm this hypothesis in the case of potassium bromoselenite and to determine the single parameter with such care that an accurate value of the bromine-selenium separation in the complex is obtained.

Determination of the Unit Cell and Space Group.

We are indebted to Professor R. G. Dickinson of this Institute for the potassium bromoselenite crystals used in this study. The crystals were octahedra from 1—4 mm. on an edge and were isotropic under a polarizing microscope. Data from an oscillation photograph prepared by reflecting *MoKa* radiation from a (111) face lead to the spacing $d_{111}/n = 5.983 \pm 0.01 \text{ \AA}$. These data are recorded in Table I. Laue photographs were prepared using radiation from a tube with a tungsten anti-cathode operated at a peak voltage of about 52 kV, the beam being inclined at various small angles with the normal to (111). Using $a = 10.363 \pm 0.02 \text{ \AA}$, no value of $n\lambda$ calculated from two completely indexed Laue photographs was found to be less than the short wave length limit, 0.24 \AA . From this value of the edge of the unit cube and the measured density, 3.61, four molecules were found to exist in the unit cell.

Table I.
Oscillation data from different orders of (111).

Plane	Line	$\sin \theta$	d/n
(111)	a	.0594	5.971
(222)	a	.1184	5.994
(444)	a_1	.2366	5.983
	a_2	.2378	5.988

1) R. G. Dickinson, J. Am. chem. Soc. **44**, 276. 1922.

The only planes giving first order reflection on the two Laue photographs were those with all indices odd, so that the structure may be assumed to be based on a face-centered lattice. The Laue photographs through (111) showed a three-fold axis and three planes of symmetry, so that the point-group symmetry is that of T_d , O , or O_h . The space groups isomorphous with these point groups and based upon a face-centered lattice are O^3 , O^4 , T_d^2 , T_d^5 , O_h^5 , O_h^6 , O_h^7 , and O_h^8 . The observed reflections from planes such as (995) at $n\lambda = 0.40 \text{ \AA}$ eliminate T_d^5 , O_h^6 , and O_h^8 ; and those from planes such as (405) at $n\lambda = 0.72 \text{ \AA}$ eliminate O_h^7 and O_h^8 . This leaves O^3 , O^4 , T_d^2 and O_h^5 to be considered. Since O^4 furnishes no fewer than eight equivalent positions in the unit cell, and four Se must be placed, only T_d^2 , O^3 , and O_h^5 (all without special criteria) remain as possible space groups.

Determination of the Atomic Arrangement.

With four molecules in the unit cell, there must be placed 8 K , 4 Se , and 24 Br . O_h^5 and O^3 furnish exactly the same possibilities in this case. Furthermore there are only two non-equivalent arrangements based upon O_h^5 and O^3 , and one of these is immediately eliminated by the observation that (555) reflects more strongly than (333), whereas the structure factor for both of these planes is the same, $\pm 4f_{se}$. There remains, therefore, only the following possibility which is also obtainable from T_d^2 :

8 K in 8e: Face-centered arrangement starting in $\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$;

4 Se in 4b: Face-centered arrangement starting in (0, 0, 0);

24 Br in 24a: Face-centered arrangement starting in $\pm(u, 0, 0; 0, u, 0; 0, 0, u)$.

The above arrangement leads to a structure which gives complete qualitative agreement between calculated and observed intensities for $u = 0.245 \pm 0.003$. All of the remaining essentially distinct structures based on T_d^2 may be eliminated as follows. It is found that the modulus of the structure factors calculated for (111) and (333) for these arrangements cannot be less than $4f_{se} - 4f_K$ ($4f_K$ and $4f_{se}$ for some), whereas (111) is observed to be very weak and (333) is not observed at all. The scattering power of selenium is nearly twice that of potassium, so that it is highly probable that these possibilities are to be excluded and that the first proposed arrangement, which permits the bromine atoms to scatter in opposition to the selenium atoms for odd orders from (111) (the contribution of the potassium atoms being zero), is to be accepted as correct.

Using a horizontal slit system, oscillation photographs for use in making intensity comparisons were prepared by reflecting *MoKa* radiation filtered through zirconia from a (111) face of potassium bromo-selenite. Only orders of (111) were used, the calculated intensity for (*nnn*) being obtained as follows. The structure factor calculated from the f_0 values of Pauling and Sherman¹⁾ for the given value of $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ was multiplied by the Lorentz and polarization factors, $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}\right)^{\frac{1}{2}}$, and by \sqrt{n} , and the absolute value of this so-obtained result was taken as the square root of the relative intensity. The factor \sqrt{n} enters since if a horizontal slit system is employed the fraction of the total beam intercepted by the strongly absorbing crystal when in position to reflect is proportional to $\sin \theta$ and so to n . As the temperature factor was not included only intensity inequalities were used for which a plane with a given value of d_{nnn} was observed to reflect more strongly than another with larger d_{nnn} . The procedure is illustrated in Fig. 1, in which $S_{nnn} = \sqrt{I_{nnn}}$ is plotted against the value of the bromine parameter. Thus as (555) is observed to reflect more strongly than (333), only those values for n are possible for which S_{555} is calculated to be larger than S_{333} .



Fig. 1. Calculated intensities for different orders of (111), as functions of the parameter u .

¹⁾ Linus Pauling and J. Sherman, Z. Krist. **81**, 1. 1932.

The visually estimated observed intensities of reflection from various orders of (111) on photographs taken with a horizontal slit system are:

$$(111) = 0.5; \quad (222) = 7.0; \quad (333) = 0; \\ (444) = 2.5; \quad (555) = 0.08; \quad (666) = 0.1.$$

The regions eliminated by the observed intensity inequalities are marked with arrows on Fig. 1. As a result the parameter is limited to the range of values between 0.233 and 0.250. Assuming the intensity of (333) to be zero, the calculated value of u is 0.241.

Intensity inequalities appearing on the Laue photographs were used to further limit the possible range of values for the parameter. The procedure was analogous to that employed for the spectral comparisons, except for the omission of the factor \sqrt{n} and $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}\right)^{\frac{1}{2}}$. Only intensity inequalities between planes reflecting in the first order with very nearly the same value of $n\lambda$ and with a plane of given d_{hkl} reflecting more strongly than another of larger d_{hkl} were used. The omission of the temperature, polarization, and Lorentz corrections served as factors of safety in making such comparisons.

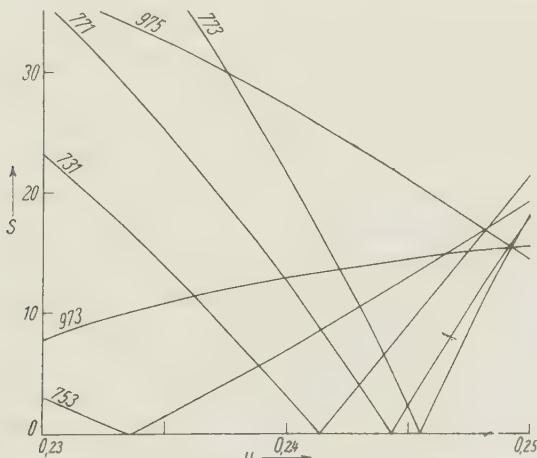


Fig. 2. Calculated intensities for some Laue spots, as functions of the parameter u .

The curves used for the Laue comparisons are plotted in Fig. 2 and the intensity data are listed in Table II. The intensity inequalities used from Table II and the range of values they permit for the parameter are as follows:

$\{753\} \geq \{731\}$	$0.2388 \leq u \leq 0.2482$
$\{975\} > \{773\}$	$0.2375 < u < 0.2495$
$\{975\} > \{771\}$	$u < 0.2491$
$\{973\} > \{773\}$	$0.2422 < u < 0.2495.$

Table II.
Laue intensities used for calculating the parameter.

Plane	d_{hkl}	$n\lambda$	Estimated intensity
(713)	1.35	0.32	0.075
(173)	1.35	0.38	0.1
(731)	1.35	0.43	0.1
(735)	1.14	0.38	0.1
(375)	1.14	0.32	0.085
(735)	1.14	0.41	0.1
(177)	1.04	0.35	0.02
(773)	1.03	0.38	0.03
(773)	1.03	0.45	0.05
(973)	0.88	0.43	0.07
(975)	0.83	0.35	0.05
(597)	0.83	0.35	0.05
(957)	0.83	0.39	0.04

These comparisons justify the selection of 0.245 ± 0.003 as the value of the parameter. The corresponding selenium-bromine separation is 2.54 ± 0.03 Å. Subtracting the value of the normal electron-pair-bond radius of bromine¹), 1.14 Å, a value of 1.40 Å is found for the "octahedral" electron-pair-bond radius of quadrivalent selenium. Using powder and Laue photographs, Sieg²) has recently shown that ammonium bromoselenite has the potassium chlorostannate structure, with $a = 10.46$ Å. He finds 0.24 to 0.25 as the possible range of values for the bromine parameter, the range for the corresponding selenium-bromine separation being 2.51 to 2.63 Å, which includes the range found by us. Subtracting the value $a = 10.36$ for potassium bromoselenite from that $a = 10.46$ for ammonium bromoselenite, 0.10 Å is obtained, which is in agreement with the corresponding difference, 0.09 Å, obtained from potassium and ammonium chlorostannates³).

We are indebted to Professor Linus Pauling for suggesting the study of potassium bromoselenite.

1) Linus Pauling, *Pr. Nat. Acad. Sci.* **18**, 293. 1932.

2) Lothar Sieg, *Z. anorg. Ch.* **207**, 93. 1932.

3) R. G. Dickinson, *J. Am. chem. Soc.* **44**, 276. 1922.

Summary.

With the aid of oscillation and Laue photographs, potassium bromoselenite has been shown to have the potassium chlorostannate structure. The value of the edge of the unit cell was found to be 10.363 ± 0.02 Å. Complete qualitative agreement between calculated and observed intensities was obtained for $u = 0.245 \pm 0.003$ Å. By subtracting the normal electron-pair-bond radius of bromine, 1.14 Å, from the selenium-bromine separation, 2.54 Å, the "octahedral" electron-pair-bond radius of quadrivalent selenium was found to be 1.40 Å.

Contribution No. 338 from the Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.

Received September, 20th, 1932.

The Crystal Structure of Zunyite, $Al_{13}Si_5O_{20}(OH,F)_{18}Cl$.

By

Linus Pauling in Pasadena.

(With 6 figures.)

Zunyite has been found as isometric tetrahedra at the Zuñi Mine, San Juan Co., Colorado, intimately mixed with guitermanite; at Red Mountain, Ouray Co., Colorado, in an altered porphyrite; and recently¹⁾ near Postmasburg, South Africa. Hillebrand assigned it the empirical formula $H_{18}Al_{16}Si_6(O, F, Cl)_{45}$, and Groth adopted the formula $Al_8Si_3O_{12}(OH, F, Cl)_{12}$. The crystals are usually colorless and transparent, hardness 7, density 2.873—2.904.

Gossner²⁾ prepared powder, rotation, and Laue photographs of zunyite crystals from the Zuñi Mine, reporting values for a_0 of 13.80, 13.93, and 13.98 Å. He suggested the formula $SiAl_3O_5(OH)_2(F, Cl) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ or $Si_3Al_9O_{13}(OH)_{10}(F, Cl)_3$, and assigned the crystal the symmetry of space group T_d^1 , although his data indicated a face-centered lattice.

Our investigation of zunyite has shown the cubic unit of structure with $a_0 = 13.82$ Å to contain four molecules of composition $Al_{13}Si_5O_{20}(OH, F)_{18}Cl$ and to have the space-group symmetry T_d^2 , and has led to the formulation of a detailed atomic arrangement.

The Unit of Structure and Space-group Symmetry.

Oscillation and Laue photographs were prepared with tetrahedra 1—2 mm. on edge of zunyite from the Zuñi Mine. A Laue photograph taken with the incident beam of X-rays normal to (111), reproduced in Fig. 1, shows three planes of symmetry and a three-fold axis, requiring the point-group symmetry of the crystal to be T_d , O , or O_h , of which

1) L. T. Nel, Min. Mag. **23**, 207. 1931. Synthetic crystals identified with zunyite have been prepared by M. Schlaepfer and P. Niggli, Z. anorg. Chem. **87**, 52. 1914. C. Palache, Am. Min. **17**, 304. 1932, has reported finding sharp crystals of zunyite (0.4—1.0 mm) with hematite in powder in pots from graves in Uaxactun, Guatemala.

2) B. Gossner, N. Jb. Min., Beil.-Bd. **55 A**, 319. 1927. I have had available only the Strukturbericht — abstract of this work.

only T_d is compatible with the observed tetrahedral face development. An oscillation photograph with [100] as axis of rotation gave the value 14 Å for I_{100} , and an accurate value of

$$a_0 = 13.820 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

was obtained as the mean of thirteen reflections of $MoKa_1$, a_2 , β , and γ on a plate calibrated by simultaneous reflection from (0001) of β -alumina, for which the spacing 11.225 Å was assumed. On assigning indices to the spots on a Laue photograph with the aid of a gnomonic projection and calculating $n\lambda$ -values on the basis of this unit, no values smaller than the short wave-length limit of 0.24 Å were found; there is accordingly no evidence requiring that the unit of structure be larger than that indicated by the oscillation photograph.

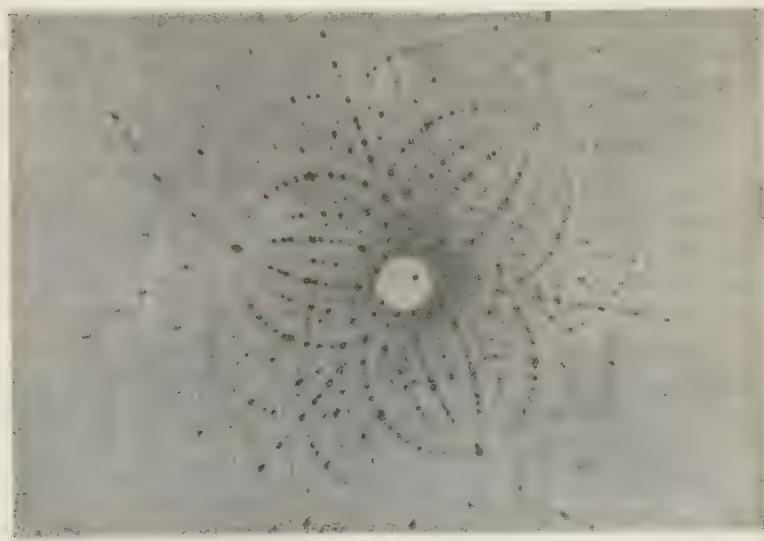


Fig. 1. Laue photograph from zunyite, incident beam nearly parallel to [111]. Short wave-length limit 0.24 Å.

The Laue data (Table I) contain first-order reflections only from planes with all indices odd. This fact, together with the absence of reflections with mixed indices on oscillation photographs, shows the lattice to be face-centered. Of the two face-centered space groups isomorphous with point group T_d , T_d^2 and T_d^5 , the latter requires that no odd-order reflections occur from planes (khl) with $h = \pm k$. The numerous observed

reflections of this type (Table I) consequently determine the space group to be

$$T_d^2 - F\bar{4}3m.$$

Table I.
Laue Photographic Data for Zunyite.
Incident beam normal to (111).

Forms giving first-order reflections:

$\{hkl\}$	$n\lambda$	$\{hkl\}$	$n\lambda$	$\{hkl\}$	$n\lambda$
531	0.438 Å	977	0.444 Å	13.9.3	0.427 Å
533	.372	995	.424	11.11.5	.296
551	.312	13.5.3	.386	15.7.1	.402
951	.441	11.9.3	.372	15.9.1	.360
773	.443	13.7.1	.356	17.7.1	.418
971	.357	11.9.7	.311	13.11.7	.420
11.7.1	.266	15.5.3	.421	15.11.5	.387

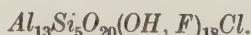
Forms giving second-order reflections:

$\{hkl\}$	$n\lambda$	$\{hkl\}$	$n\lambda$	$\{hkl\}$	$n\lambda$
322	0.916 Å	740	0.803 Å	652	0.727 Å
430	.618	641	.894	851	.662
530	.929	552	.575	922	.890
541	.745	722	.828	932	.662
631	.676	544	.843	10.4.1	.671

The Chemical Formula and the Atomic Arrangement.

Using the values $a_0 = 13.82$ Å and density = 2.89 g/cm², the numbers of atoms contained in a fundamental unit (one-fourth of the unit cube) given in Table II are calculated from published analyses. Of these analyses greatest weight can probably be laid on No. 1, 2, and 3; No. 6 is probably untrustworthy (very high sum).

Bearing in mind that the relative sizes of the ions permit isomorphous replacement of OH' by F' but not by Cl', we write with considerable confidence the formula $(Si, Al, Fe, P)_{18}O_{20}(OH, F)_{18}Cl$, which agrees well with analyses 1, 2, and 3. Inasmuch as aluminium (as well as phosphorus) may replace silicon with coordination number 4, it is evident that there are at least five silicon atoms in the unit, corresponding to the chemical formula



It will be shown that a detailed consideration of the X-ray data confirms this formula.

Table II.
Analyses of Zunyite.

	1	2	3	4	5	6
<i>Si</i>	4.66	4.62	4.63	4.65	4.62	5.58
<i>Al</i>	13.21	13.05	13.17	12.97	13.00	12.39
<i>Fe</i>	0.03	0.09	0.03	0.19	0.21	0.07
<i>P</i>	0.10	0.11	0.09	0.04	0.04	0.03
<i>Ca</i>	—	0.02	—	0.07	0.04	—
<i>Mg</i>	—	—	—	0.12	0.09	—
<i>Na</i>	0.09	0.18	0.12	0.62	0.55	—
<i>K</i>	0.02	—	0.04	—	—	—
<i>Cl</i>	0.96	0.86	0.96	1.15	1.58	0.81
<i>F</i>	3.44	3.56	3.17	0.31	0.25	0.49
<i>OH</i>	14.04	14.37	14.37	14.71	15.05	17.39
<i>O</i>	20.28	20.45	20.08	21.54	21.11	20.57
<i>Si + Al + Fe + P</i>	18.00	17.87	17.92	17.85	17.87	18.07
<i>F + OH</i>	17.48	17.93	17.54	15.02	15.30	17.88
Density	2.875	2.876/ 2.904	2.878	2.884	2.873	—

1. W. F. Hillebrand, Zufi Mine, Colorado.
2. S. L. Penfield, Charter Oak Mine, Red Mountain, Colorado.
3. Gossner and Mussgnug, Zufi Mine, Colorado.
4. 5. H. G. Weall, Dornfontein Farm, South Africa. 4, small crystals; 5, large crystals.
6. J. McCrae, Dornfontein Farm, South Africa.

The density calculated for four molecules of composition $Al_{13}Si_5O_{20}(OH)_{15}F_3Cl$ in a cube with $a_0 = 13.820 \text{ \AA}$ is 2.897 g/cm^3 .

The large size of the unit of structure and the complexity of the chemical formula make the deduction of the atomic arrangement from X-ray data alone impractical if not impossible. We consequently make use also of arguments based on analogy with other structures, semi-empirical structural rules regarding ionic sizes and ionic environments, etc., with ultimate recourse to the stochastic¹⁾ method, which has already

1) I am indebted to Dr. Karl K. Darrow of the Bell Telephone Laboratories for acquainting me with this word and with its use by Alexander Smith, who wrote in his "Inorganic Chemistry", 1909, p. 142, the following: "... When Mitscherlich discovered that Glauber's salt gave a definite pressure of water vapor, he at once formed the hypothesis, that is, supposition, that other hydrates would be found to do likewise. Experiments showed this supposition to be correct. The hypothesis was at once displaced by the fact. This sort of hypothesis predicts the probable existence of certain facts or connections of facts, hence, reviving a disused word, we call it a stochastic hypothesis (Greek στοχάστικος, apt to divine

been applied to brookite, topaz, mica, natrolite, and many other crystals — a detailed structure being suggested, and then tested by a comparison of observed and calculated intensities of reflection.

It was found possible to devise a satisfactory atomic arrangement by making the following assumptions.

1. The space group is T_d^2 , and the unit cube has $a_0 = 13.82 \text{ \AA}$.
2. The framework of the structure consists of silicon tetrahedra (four oxygen ions coordinated about a silicon ion at the corners of an approximately regular tetrahedron) and aluminium octahedra and (or) tetrahedra, with $\text{Si-O} = 1.59 \text{ \AA}$, $\text{Al-O} = 1.89 \text{ \AA}$ in octahedra, 1.75 \AA in tetrahedra, as observed in other aluminosilicate crystals.
3. The electrostatic valence rule¹⁾ is approximately satisfied, deviations of $\frac{1}{2}$ not being allowed. Sharing of polyhedra must consequently be such as to have each OH' or F' common to two octahedra or attached to one silicon or aluminum tetrahedron only, and each O^- common to two silicon tetrahedra, four aluminum octahedra, two octahedra and one silicon tetrahedron, two or three octahedra and one aluminum tetrahedron, etc.; structures with O^- common to three silicon tetrahedra or to one silicon tetrahedron and three octahedra are not satisfactory.
4. The chemical composition is approximately $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_{18}\text{Cl}$, the ideal formula containing at least five silicon atoms.

5. The distance between any two oxygen atoms cannot fall below 2.4 \AA .

Let us first assume that there are six equivalent silicon atoms in the fundamental unit, that is, 24 or more in the unit cube. (a) If there are 24 equivalent and distinct tetrahedra, the 24 Si occupy 24a or 24b (in Wyckoff's notation). No value of the parameter prevents infraction of the condition $\text{O-O} \geq 2.4 \text{ \AA}$, eliminating this possibility. (b) If the 24 equivalent silicon tetrahedra share corners, these corners lie on three-fold axes, which makes O^- common to three silicon tetrahedra, contradicting assumption 3.

the truth by conjecture). It differs from the other kind in that it professes to be composed entirely of verifiable facts and is subjected to verification as quickly as possible . . ." The method of treating very complex crystals which has been used recently, in which a plausible structure is guessed with the aid of hints provided by the observed size of unit and space-group symmetry, and the stochastic hypothesis that this is the actual structure of the crystal thereupon is either verified or disproved by intensity observations, may well be called the stochastic method, in contradistinction to the "rigorous" method, which latter involves the straightforward testing by intensity data of all of the possible arrangements provided by the theory of space groups.

1) Linus Pauling, J. Am. chem. Soc. **51**, 1010. 1929.

The only remaining positions for 20 or 24 silicon atoms are 16a plus one or two of the positions 4b, 4c, 4d, and 4e. Agreement with the electrostatic valence rule with silicon tetrahedra in 4b (or c, d, e) is reached only when the corners are shared with other tetrahedra. The crystals must consequently contain groups of five tetrahedra such as shown in Fig. 2.

The formula suggests that the unit contains four groups of twelve octahedra, with point-group symmetry T_d (positions 4b, c, d, e). Such groups, shown in Fig. 3, occur in spinel. A framework might be constructed by sharing the tetrahedral groups of Fig. 2 with these, the three oxygen atoms labeled A in Fig. 3 forming the base of a tetrahedron. The chemical formula and the electrostatic valence rule require, however, that the atoms labeled B be shared with similar octahedra in a neighboring group, and it is found that this sharing is not geometrically possible.

If the groups of three octahedra be inverted, the group of twelve shown in Fig. 4, also with point-group symmetry T_d , is obtained. When four such groups are placed in the positions 4b, it is found that the corners B of one group (at 000, say) can be shared with the corners B' of an adjacent group (at $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$), and that such sharing for regular octahedra with $Al-O = 1.89 \text{ \AA}$ leads to a value of 43.82 \AA for a_0 , in exact agreement with the observed value. Moreover, the groups of five tetrahedra can be placed in position 4d, and tetrahedron corners shared with corners A with only a slight distortion (of a few hundredths of an Ångström).

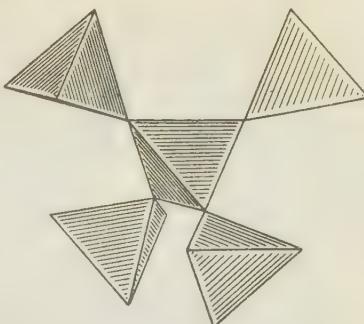


Fig. 2. Group of five silicon tetrahedra, $[Si_5O_{16}]$, occurring in zunyite.

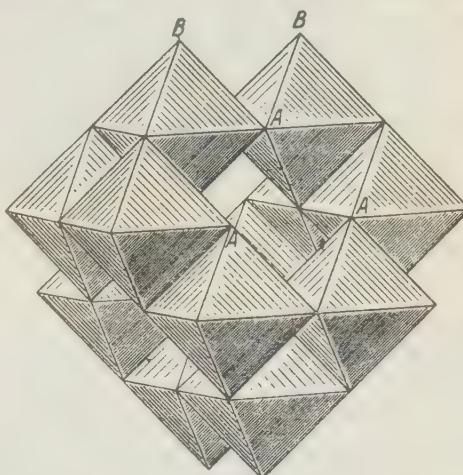


Fig. 3. Group of twelve aluminum octahedra, point-group symmetry T_d , occurring in spinel.

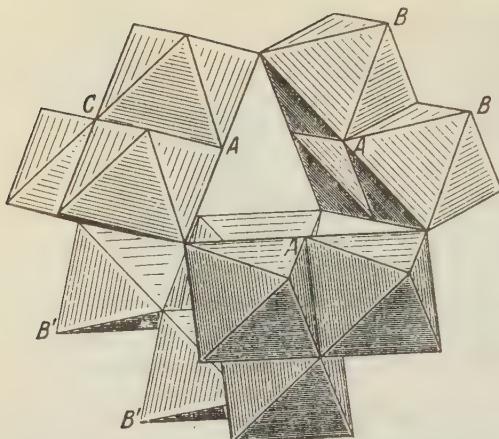


Fig. 4. Group of twelve aluminum octahedra, point-group symmetry T_d , occurring in zunyite.

becoming $2\frac{1}{4}$. The four chlorine ions occupy positions 4c, 4b being ruled out by the small Cl^-O^- distance it leads to (2.72 \AA , sum of radii 3.21 \AA).

The resultant atomic arrangement of $4 Al_{13}Si_8O_{20}(OH, F)_{18}Cl$ in the unit cube has the following analytical description, the parameter values being so chosen as to distort the octahedra slightly in order to join them to undistorted silicon tetrahedra:

- 4 Cl in 4c;
- 4 Si_I in 4d;
- 16 Si_{II} in 16a, $u_{Si} = 0.417$;
- 4 Al_I in 4e;
- 48 Al_{II} in 48d, $u_{Al} = 0.089$, $v_{Al} = -0.228$;
- 16 O_I in 16a, $u_I = -0.477$;
- 16 O_{II} in 16a, $u_{II} = 0.184$;
- 24 O_{III} (OH, F) in 24a, $u_{III} = 0.273$;
- 48 O_{IV} (OH, F) in 48d, $u_{IV} = 0.181$, $v_{IV} = 0.545$;
- 48 O_V in 48d, $u_V = 0.439$, $v_V = 0.006$.

The special positions include the following points and those obtained from them by the translational operations of the face-centered lattice:

- 4c: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2};$
- 4d: $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4};$
- 4e: $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4};$
- 16a: $u u u, u \bar{u} \bar{u}, \bar{u} \bar{u} \bar{u};$
- 24a: $u 0 0, \bar{u} 0 0, \bar{u} \bar{u} 0; \bar{u} 0 \bar{u}, 0 \bar{u} \bar{u};$
- 48d: $u u v, \bar{u} u \bar{v}, \bar{u} \bar{u} v, \bar{u} \bar{u} \bar{v}; \bar{u} \bar{u} v, \bar{u} v \bar{v};$

This agreement in dimensions makes it highly probable that this is the framework of zunyite.

Agreement with the electrostatic valence rule is satisfactory except for the oxygen atoms C (Fig. 4), common to only three octahedra. It is seen, however, that these atoms occur in groups of four, which can be combined to tetrahedra by placing aluminum ions in positions 4e, the total bond strengths then

Observed and calculated intensities of reflections on two oscillation photographs, one of which is reproduced in Fig. 5, are given in Table III. The first number below each set of indices (hkl) is the visually estimated observed intensity, and the second the intensity calculated by the usual Bade-methode formula with the use of the Pauling-Sherman f_0 -values¹), the Lorentz and polarization factors being included and the temperature factor omitted. No correction for position on the film has been made. It is seen that the agreement is satisfactory for most of the



Fig. 5. Oscillation photograph No. 4 from zunyite. Axis of oscillation [040], crystal oscillated 45° from (100). Molybdenum K radiation filtered through zirconia.

56 forms included in the table, providing strong support for the suggested structure, inasmuch as the calculated intensities relate to a structure constructed entirely without reference to the intensity data, and no variation of parameters to improve the agreement has been made. Rather small changes in the parameters or f_0 values produce large changes in the calculated intensities, which are sensitive to these changes because they are small, the calculated intensity 0.20 for (220), for example, being only 0.05% of the maximum intensity possible for this reflection, with all the atoms in the unit reflecting in phase. It is probable that complete agreement with the observed intensities could be obtained with the use of parameter values differing only slightly from those given above; but the large number of the parameters and the labor involved in the

¹) Linus Pauling and J. Sherman, Z. Krist. 81, 1. 1932.

Table III.

Observed and Calculated Intensities on 45° Oscillation Photographs.

Photograph No. 4. (100), with [040] as axis of rotation. *MoKa* radiation.

(200)		(220)						
0.5—1.4		0.6—0.2						
	(311)		(331)					
	5—4.4		2—1.1					
(400)		(420)		(440)				
0.0—0.1		0.0—0.0		2—1.7				
	(422)		(442)					
	4—2.6		0.0—0.1					
	(511)		(531)		(551)			
	5—2.8		0.5—0.2		1.2—1.3			
(600)		(620)		(640)		(660)		
0.4—1.4		0.4—0.1		0.0—0.0		10—10.9		
(602)		(622)		(642)		(662)		
0.4—0.4		0.5—0.6		1.1—1.3		0.6—1.2		
	(711)		(731)		(751)		(771)	
	0.4—0.3		0.4—0.5		0.6—0.4		3—2.4	
(800)		(820)		(840)		(860)		(880)
0.4—0.8		1.0—1.1		0.0—0.0		0.2—0.3		3—3.8
(802)		(822)		(842)		(862)		
1.0—1.1		1.0—0.9		0.8—0.3		0.6—0.6		
	(911)		(931)		(951)		(971)	
	1.1—0.9		1.0—1.1		1.6—1.3		0.4—0.3	
	(913)		(933)					
	0.9—1.1		1.4—1.2					
(10.0.0)		(10.2.0)		(10.4.0)				
0.2—1.3		0.0—0.0		0.0—0.0				
(10.0.2)		(10.2.2)		(10.4.2)				
0.0—0.0		1.0—0.7		1.1—1.1				
	(11.1.1)		(11.3.1)					
	1.1—0.6		0.4—0.2					
	(11.1.3)		(11.3.3)					
	0.4—0.2		1.4—2.2					
(12.0.0)		(12.2.0)						
1.0—1.1		0.0—0.2						
(12.0.2)		(12.2.2)						
0.0—0.2		0.8—0.5						

Photograph No. 4. (111).

(111)	(222)	(333)	(444)	(555)	(666)	(777)	(888)	(999)
5—8	6—6	15—11	10—12	0.3—0.5	1—0.9	0.2—0.2	0.5—1.0	0.2—0.1

structure-factor calculations makes the determination of the parameter variations impracticable.

The structure of zunyite is shown in Fig. 6. It may be considered as a sphalerite-type arrangement of the tetrahedral and octahedral groups, the group of twelve octahedra (Fig. 4) replacing Zn and the group of five tetrahedra (Fig. 2) replacing S. The interatomic distances, which

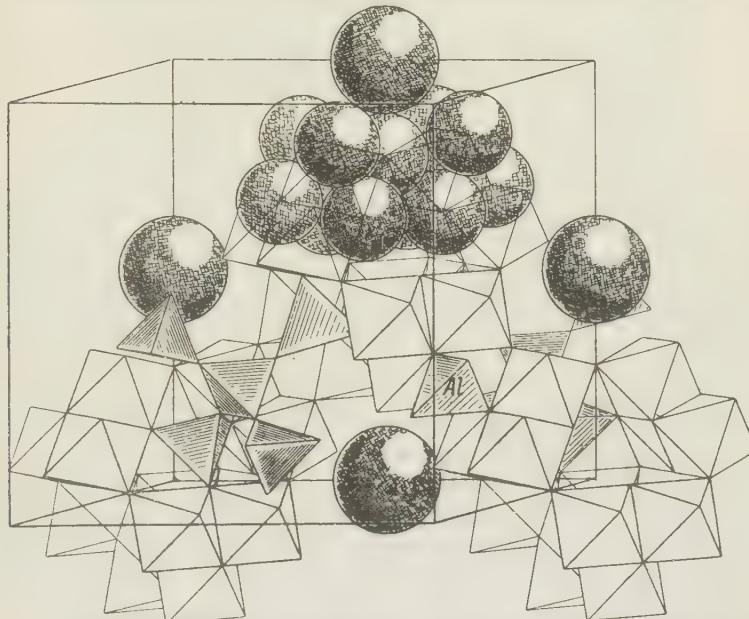


Fig. 6. A portion of the zunyite structure. AlO_6 groups are represented by octahedra, and SiO_4 and AlO_4 groups by tetrahedra, the last being marked Al . Smaller spheres represent oxygen, larger chlorine ions. Groups of five tetrahedra (Fig. 2) and twelve octahedra (Fig. 4) preserve their identity in the structure.

are probably accurate to $\pm 0.05 \text{ \AA}$ for $K-O$ and $\pm 0.10 \text{ \AA}$ for $O-O$, ($O=O$, OH, F), are given in Table IV. The interatomic distances given by ionic radii¹) are: $Al^{3+}-O^- = 1.90 \text{ \AA}$ in octahedron, 1.67 \AA in tetrahedron (using correction factor 0.88 for octahedron-tetrahedron transition), $Si^{4+}-O^- = 1.59 \text{ \AA}$, $O^- - O^- = 2.80 \text{ \AA}$ on the average. The radius of F' (1.36 \AA) is very close to that of O^- (1.40 \AA). The sum of the ionic radii $Cl'-O^- = 3.24 \text{ \AA}$ and $Cl'-F' = 3.17 \text{ \AA}$ are in satisfactory agreement with value 3.14 \AA of Table IV for the six nearest neighbors of Cl , there being twelve other (OH, F)' ions at 3.59 \AA .

1) Linus Pauling, J. Am. chem. Soc. **49**, 765. 1927.

Table IV
Interatomic Distances.

Tetrahedra:		Tetrahedron edges:
$Si-O$	= 1.59 Å	$O-O$ = 2.80 Å, Si tetrahedra
Al_I-O	= 1.74	O_I-O_I = 2.84, Al tetrahedra.
Octahedra:		Octahedron edges:
$Al_{II}-O_I$	= 1.86	O_I-O_V = 2.64
$Al_{II}-O_{III}$	= 1.85	$O_{IV}-O_V$ = 2.64
$Al_{II}-O_{IV}$	= 1.89	$O_{IV}-O_I$ = 2.68
$Al_{II}-O_V$	= 1.93	O_V-O_V = 2.84
$Cl-O_{III}$	= 3.14	$O_{III}-O_V$ = 2.67
$Cl-O_{IV}$	= 3.59	$O_{IV}-O_{IV}$ = 2.67
		$O_{III}-O_{IV}$ = 2.67

I wish to thank Dr. J. L. Hoard for assistance in preparing the photographs and Dr. J. Sherman for the intensity calculations of Table III.

Summary.

The X-ray examination of zunyite with the use of Laue and oscillation photographs has shown the cubic unit of structure to have $a_0 = 13.820 \pm 0.005$ Å, and the symmetry of space group $T_d^2-F\bar{4}3m$. The unit contains 4 $Al_{13}Si_5O_{20}(OH, F)_{18}Cl$, the calculated density being 2.897 g/cm². An atomic arrangement suggested by general structural principles applicable to complex ionic crystals was found to account satisfactorily for the observed intensities of the X-ray reflections on oscillation photographs. This structure, consisting of a framework of silicon tetrahedra and aluminum octahedra and tetrahedra, with chlorine ions occupying cavities in the framework, is described in the foregoing section.

Communication No. 337 from the Gates Chemical Laboratory,
California Institute of Technology, Pasadena, California.

Received October 13th, 1932.

Zur Auswertung von Faserdiagrammen.

Von

Erwin Sauter in Freiburg i. Br.

(Mit 1 Textfigur.)

Inhaltsangabe: Die hochmolekularen organischen Verbindungen sind meistens kryptokristalline, manchmal vielleicht pseudokristalline Substanzen, die nur in seltenen Fällen als Einkristalle untersuchbar sind, wohl aber in Form faseriger Aggregate. Der röntgenometrische Nachweis des Vorliegens eines Makromolekülgitters besteht in der Ermittlung des rez. Gitters, das aus den Glanzwinkel sinussen der Interferenzen zu konstruieren ist. Dasselbe erlaubt, bei Kenntnis der Konstitution, weitgehende Aussagen über die feinbaulichen Symmetrieelemente der Makromoleküle und ihres Gitters zu machen. Es kommt der Auswertung der Röntgendiagramme gerade bei diesen Stoffen erhöhtes Interesse zu. Infolgedessen sollte man denken, hier auch die Wiedergabe der röntgenometrischen Beobachtungen durch die projektive Darstellung des mehr oder weniger vollständigen rez. Gitters oft anzutreffen. Merkwürdigerweise ist dies nicht der Fall, obwohl dadurch eine anschauliche Übersicht über das bisher vorhandene Beobachtungsmaterial zu erlangen ist. An einem bekannten Beispiel wird aus diesem Grunde die graphische Konstruktion des vollständigen rez. Gitters einmal dargestellt und gezeigt, wie man eine bequeme Einsicht in Ergebnisse der Röntgendiagramme geben kann.

Bei der röntgenometrischen Untersuchung hochmolekularer organischer Substanzen hat man es in den meisten Fällen mit Stoffen zu tun, von denen man nur Faserdiagramme und Schwenkdiagramme herstellen kann¹⁾. Nicht in allen Fällen ist es möglich, den Fasern eine höhere Orientierung durch eine zusätzliche Dehnung quer zur Faserachse zu erteilen, wie dies nach Weißenberg z. B. von Kratky und Burgeni²⁾ im Falle der Hydratcellulose und im Falle der Cellulose von G. v. Susich³⁾ durchgeführt worden ist, um aus den Diagrammen neben den Dimensionen des Elementarkörpers auch die Translationsgruppe und die Raumgruppe mit genügender Sicherheit zu erhalten. Oft kommt es vor, daß die Indizierung eines Faserdiagrammes zweifel-

1) Vgl. z. B. K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau d. hochpol. org. Naturstoffe, Leipzig 1930.

2) K. Weißenberg, Naturw. 17, 181. 1929. A. Burgeni u. O. Kratky, Z. physikal. Ch. (B) 4, 401. 1929.

3) H. Mark und G. v. Susich, Z. physikal. Ch. (B) 4, 431. 1929.

haft erscheint¹⁾). Häufig wird die Auswertung der Intensitäten der Diagramme von hochmolekularen Substanzen nicht angefangen, weil infolge scheinbar unsicherer Indizierung Translationsgruppe und Raumgruppe nicht gefunden werden können²⁾). Bei der Tätigkeit auf diesem Gebiete ist man ferner manchmal vor die Aufgabe gestellt, die Indizierung eines solchen Faserdiagrammes nachzuprüfen. Weiter erscheint es einem, als ob man tatsächlich die Erzeugung höher orientierter Präparate mit Folienstruktur immer anstreben müßte und ohne dieselben schwer zu einer eindeutigen Auswertung der Diagramme gelangen könnte.

Das ist aber nicht der Fall. Der mit Hilfe von Folienstruktur erzielte Fortschritt ist besonders dann gering, wenn in einem Faserdiagramm relativ viel Interferenzen auftreten. Zur Darstellung der röntgenometrischen Beobachtungen an denjenigen Stoffen, bei denen die Feinbau-symmetrie noch nicht oder unvollständig ermittelt worden ist, bietet die Übertragung der Röntgendiagramme in die graphische Darstellung des rez. Gitters, die immer möglich ist, große Vorteile. Die große An-schaulichkeit und Zuverlässigkeit der graphischen Methode wird im fol-genden in einer modifizierten Form dargestellt. Die Grundlagen dazu sind insbesondere durch E. Schiebold einerseits³⁾ und durch H. Mark und K. Weißenberg andererseits⁴⁾ geschaffen worden.

Wie bekannt ist⁵⁾, ermittelt man die bei einer Drehkristallaufnahme auftretenden Interferenzen mit Hilfe des rez. Gitters so, daß man um den Kristall als Mittelpunkt eine Einheitskugel beschreibt und das in bestimmter Weise orientierte rez. Gitter \mathfrak{H} (dessen Nullpunkt auf der Einheitskugel am Austrittspunkt des Primärstrahls aus derselben liegt) rotieren läßt. Das Drehdiagramm oder Faserdiagramm entspricht danach einer Zusammenklappung des rez. Gitters um die Drehachse auf eine Ebene. Bei dem im folgenden beschriebenen Vorgehen wird das rez. Gitter $\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{H}$ allein betrachtet, ohne es mit dieser Einheitskugel in Zu-sammenhang zu bringen. Wir wissen von diesem rez. Gitter daher zu-nächst nur, daß in ihm die Translationen den rez. Netzebenenabständen

1) Vgl. z. B. im Falle des Makromolekülgitters des Polyoxymethylen J. Heng-stenberg, Ann. Physik **84**, 245. 1927; dazu E. Ott, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 378. 1930; hierzu E. Sauter, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 417. 1932.

2) Man vgl. in dieser Hinsicht auch in dem Buche von Meyer und Mark (l. c. S. 139).

3) E. Schiebold, Fortschr. Min. Krist. Petrogr. **11**, 158. 1927.

4) H. Mark u. K. Weißenberg, Z. Physik **17**, 301. 1923.

5) P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923.

Vgl. diesbezüglich z. B. in dem Werke von Schleede und Schneider, Röntgenspektroskopie u. Kristallstrukturanalyse, Berlin 1929.

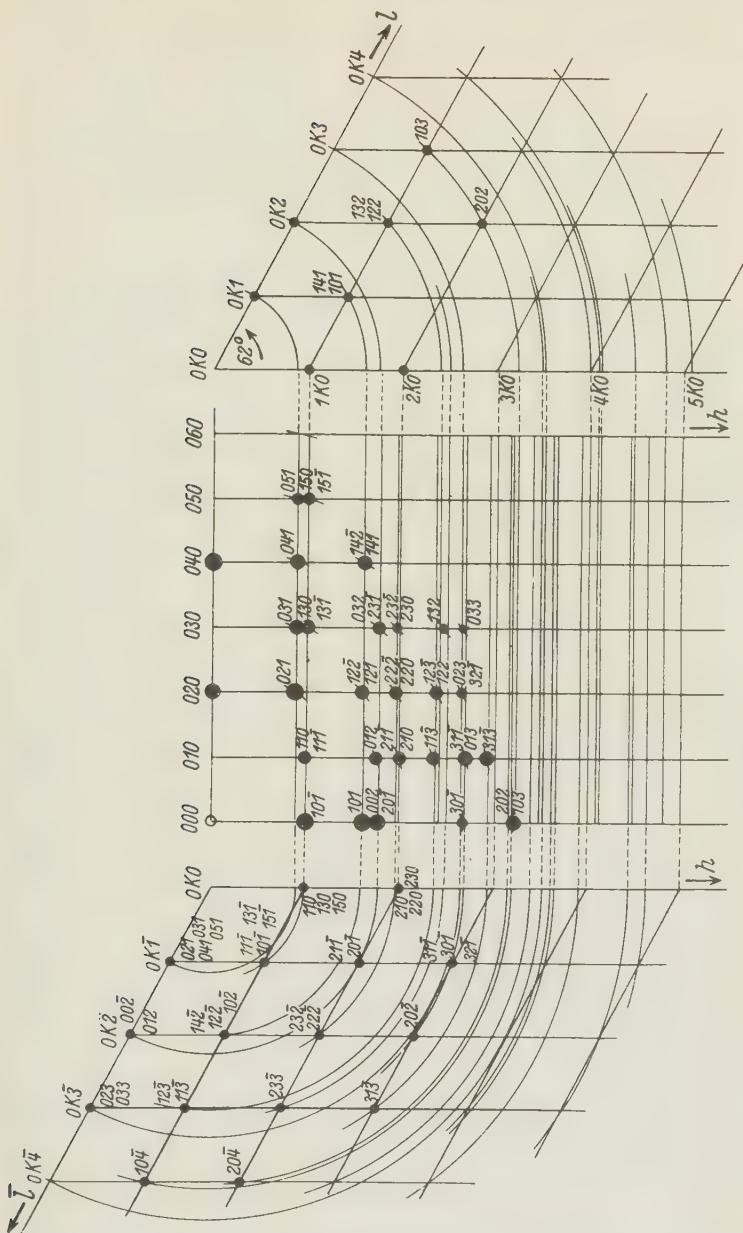


Fig. 4. Vollständige Rotationsprojektion eines rez. Gitterquadranten für Hydratcellulose. Interferenzenfeld und Indizesfeld.

des ursprünglichen Gitters proportional sind und daß die ursprünglichen Flächenwinkel als deren Normalenwinkel zwischen den korrespondierenden Gittergeraden des rez. Gitters auftreten. Wir wissen auch, daß man die Interferenzen der Gesamtheit aller Röntgendiagramme einer Substanz (zunächst sei nur eine Strahlungswellenlänge benutzt) den Gitterpunkten dieses einzigen rez. Gitters zuordnen kann, wenn man die $\sin \vartheta$ dieser Interferenzen (mit einem Proportionalitätsfaktor multipliziert) als Radienvektoren, vom Nullpunkt des rez. Gitters ausgehend, mit den aus der Reziprozität folgenden räumlichen Koordinaten einträgt. Daß wir mehrere Diagramme zur vollständigen Konstruktion dieses rez. Gitters benötigen, ist verständlich, weil bei den gebräuchlichen Aufnahmetethoden nicht alle Interferenzen des vollständigen rez. Interferenzgitters entstehen können, wie durch die oben erwähnte übliche Konstruktion des rez. Gitters gezeigt wird. Da wir aber lediglich die aus verschiedenen Diagrammen beobachteten Glanzwinkel der Reflexionen in Form von Radienvektoren in ein rez. Gitter übertragen wollen (ohne die Stellung der Faserachse, das einfallende Strahlenbündel und die damit verbundene Richtung des jeweiligen Interferenzstrahls in jedem Falle zu beachten), begrenzen wir dieses rez. Gitter räumlich dadurch, daß entsprechend der Braggschen Gleichung die Radienvektoren nie größer als 1 sein können (einerlei, ob wir monochromatisch arbeiten oder nicht). Die Übertragung des Faserdiagrammes in das analoge zusammengeklappte rez. Gitter $\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{H}$ stellt das zu indizierende »Interferenzfeld« dar, das noch durch die auf dem Faserdiagramm nicht vorhandenen Interferenzen z. B. eines Schwenkdiagramms zu ergänzen ist. Um das Interferenzfeld auszuwerten, muß in dasselbe das »Indizesfeld« (vgl. E. Schiebold, loc. cit.) hineingelegt werden. Wegen der Zentrosymmetrie der Röntgenstrahlenreflexion an Kristallgitterebenen kann die graphische Darstellung auf den Teil des räumlichen rez. Gitters beschränkt werden, der charakteristisch ist. Das ist z. B. bei einem monoklinen Gitter ein Quadrant des rez. Gitters. Unter Verwendung der von Kratky und Burgen¹⁾ gegebenen Indizierung der Hydratcellulosediagramme sei nun die Darstellung des rez. Gitterquadranten in der Zeichenebene gebracht. In Fig. 1 ist dies getan.

Das Gitter der Hydratcellulose ist monoklin. Die Dimensionen des Elementarkörpers sind angegeben zu:

$$a = 8,14 \text{ \AA}, \quad b = 10,3 \text{ \AA}, \quad c = 9,14 \text{ \AA}, \quad \beta = 62^\circ \quad (\sin \beta = 0,883).$$

¹⁾ Neben der zitierten Arbeit ist die frühere von R. K. Andreß, Z. physikal. Ch. 122, 26. 1926, natürlich noch anzuführen.

Wenn wir mit Kupferstrahlung arbeiten ($\lambda K_a = 1,539$), so berechnet sich nach der quadratischen Form

$$\sin \vartheta_{010} = \frac{1,539}{2} \cdot \frac{1}{10,3} = 0,0747,$$

$$\sin \vartheta_{100} = \frac{1,539}{2} \cdot \frac{1}{8,14 \cdot \sin \beta} = 0,1072,$$

$$\sin \vartheta_{001} = \frac{1,539}{2} \cdot \frac{1}{9,14 \cdot 0,883} = 0,0954.$$

Die Identitätsperiode in der Richtung der Fasersachse (= *b*-Achse) ergab sich aus dem bekannten Faserdiagramm. Dadurch ist unmittelbar die Indexgittergerade der diatropen Netzebene für das rez. Gitter gegeben, wenn wir auch noch nicht sagen können, welche Interferenzen auf dieser Geraden eingetragen werden müssen. In Fig. 1 ist diese Gittergerade in die Papierebene gelegt, und zwar ist vom Anfangspunkt des rez. Gitters (000) aus eine Strecke periodisch in horizontaler Richtung abgetragen (wie es bekannt ist), deren Länge in Millimeter gleich dem $\sin \vartheta$ multipliziert mit einem konstanten Proportionalitätsfaktor z. B. 500 ist. Diese Gittergerade enthält alle möglichen Reflexe der (010)-Ebene des ursprünglichen Gitters, also die Reflexe (010), (020), (030), usw. Ihre Länge ist begrenzt, da $\sin \vartheta$ nicht größer als 1 sein kann. Aus dem Schwenkdiagramm der Hydratcellulosefaser, bei dem die diatropen Ebene der Faser im Äquator zur Reflexion gebracht wird, entnehmen wir deren Glanzwinkel ϑ , deren Sinusse (mit dem Proportionalitätsfaktor multipliziert) in Millimeter vom Anfangspunkt (000) in bekannter Weise auf die Gittergerade der Reflexe (0k0) abgetragen werden, wodurch nun die Indizierung dieser im Faserdiagramm nicht vorhandenen Interferenzen erfolgt ist (soweit sie auf dieser Geraden liegen).

Da das Gitter der Hydratcellulose monoklin ist, haben wir in unserem räumlichen rez. Gitter senkrecht zur Hauptgittergeraden der Reflexe (0k0) Schichtnetzebenen stehen; also durch (000) gehend die Schichtebene der Reflexionen (h0l), durch (010) gehend, die der Reflexe (h1l), durch (020) die der Reflexe (h2l) usw. Die Spur dieser Schichtebenen auf der Papierebene der Fig. 1 ist durch die zur Gittergeraden der Reflexe (0k0) senkrechten Linien (nur die untere Hälfte ist gezeichnet), die durch (000), (010), (020), (030), usw. gehen, wiedergegeben.

Dieses Gerüst dient zur Konstruktion des Interferenzenfeldes. Vom Nullpunkt desselben werden die $\sin \vartheta$ der beobachteten Interferenzen

(genannt r -Vektoren) sinngemäß auf die verschiedenen Schichtlinien verteilt. Um das Indizesfeld zu erzeugen, ist die Kenntnis des Schichtebenennetzes erforderlich, durch dessen Translation entlang der rez. Faserachse das rez. Gitter $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ zustande kommt. Auf Grund der genannten Untersuchung sei es konstruiert.

In Fig. 1 ist dies zeichnerisch in der Weise durchgeführt, daß das »Schichtebenenetz« nochmals geteilt wurde in Bereiche zwischen zwei Achsen, die in die Papierebene umgeklappt wurden und rechts und links in bestimmter Weise an das mittlere rez. Gitter angelegt wurden. Derjenige Teil, der den spitzen Winkel enthält, erhält die positiven Achsenvorzeichen. In Fig. 1 sind nach unten (rechts und links) die den $\sin \vartheta_{(h00)}$ proportionalen Strecken aufgetragen. Im Winkel von 62° und von 118° sind die Reflexionen $(00l)$ und $(00\bar{l})$ abgetragen. Durch Parallele zu den Achsen entsteht dann das Netz der »Schichtebene«. Nun ist es einfach, alle Punkte dieses Netzes mit Hilfe des Zirkels auf die Hilfsschichtlinie (siehe Fig. 1) z. B. zu projizieren. Diese Punkte hat man nun parallel zur Richtung $[0k0]$ auf die verschiedenen »Schichtlinien« zu verschieben. Aus diesem Grunde wurde das Netz nur einmal gezeichnet. Die gute Übereinstimmung vom Interferenzfeld mit dem Indizesfeld gibt mit einem Blick die Richtigkeit der Indizierung zu erkennen, die natürlich ebenso aus der guten Übereinstimmung der $\sin \vartheta$ beobachtet mit den nach der quadratischen Form berechneten Werten folgt.

Es ist nun nicht schwierig, abzuleiten, wie man bei der Indizierung eines unbekannten Faserdiagrammes im wesentlichen vorgeht. Wenn man ein einigermaßen gutes Faserdiagramm erhalten hat, läßt sich natürlich auch ein genügendes Schwenkdiagramm herstellen. Daraus ergibt sich, wie im rez. Gitter die Schichtebenen relativ zur ausgezeichneten Richtung anzutragen sind. Hat man die aus dem Faserdiagramm abgeleitete Hauptgittergerade des rez. Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ in Koordinatenpapier eingezeichnet, die »Schichtlinien« an dieselbe in richtiger Weise »angehängt«, so trägt man vom Anfangspunkt (000) aus die beobachteten Reflexionen in Form ihrer r -Vektoren ($= \sin \vartheta$ mal Proportionalitätsfaktor Millimeter) ein und erhält so das Interferenzfeld. Nun ist die Aufgabe, das Schichtebenenetz zu finden. Dazu kann man sich irgendeiner Schichtlinie bedienen. Haben wir z. B. ein Netz aus den r -Vektoren des Äquators konstruiert, so brauchen wir dasselbe nur parallel zu verschieben. Ist es das richtige, dann sind alle andern Reflexe im Interferenzfeld automatisch Gitterpunkt geworden und gleichzeitig auch indiziert. In Fällen, wo Koinzidenz von Reflexionen

eintritt, kann man schnell ersehen, welche Reflexionen dies sind. Will man zur Bestimmung des Zonennetzes sich einer Schichtlinie bedienen, so verwendet man nicht die vom Anfangspunkt (000) ausgehenden r -Vektoren, sondern die Vektoren in der betreffenden Schichtebene, die wir ϱ -Vektoren nennen wollen und die das gleiche Netz wie in der Äquatorschichtlinie und in den andern Schichtlinien beschreiben. Diese ϱ -Koordinaten können wir direkt aus der Rotationsprojektion entnehmen. Der Zusammenhang dieser ϱ -Koordinaten mit der quadratischen Form sei an Hand des oben gebrachten Beispiels der Hydratcellulose kurz gezeigt. Die monokline quadratische Form lautet

$$\sin^2 \vartheta_{(hkl)} = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2 \beta} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2 \beta} - \frac{2hl}{a \cdot c} \cdot \cos \beta + \frac{k^2}{b^2} \right].$$

Nehmen wir $\frac{\lambda^2}{4}$ herüber in den Proportionalitätsfaktor von $\sin^2 \vartheta$, so können wir schreiben, indem wir unsere ϱ -Koordinate gleichzeitig einführen,

$$P^2 \cdot \sin^2 \vartheta_{(hkl)} = \varrho^2 + \frac{k^2}{b^2}.$$

Wir sehen, daß dieser Ausdruck einfach die Anwendung des Pythagoreischen Lehrsatzes auf das räumliche rez. Gitter $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ bedeutet, da der $\sin \vartheta$ oder der ihm proportionale r -Vektor in unserem Beispiel (wenn er nicht auf der Richtung $[0k0]$ liegt) immer die Hypotenuse eines rechtwinkligen Dreiecks bildet, dessen eine Kathete die ϱ -Koordinate und dessen andre Kathete der $(0k0)$ -Abschnitt ist.

Die Aufstellung des Zonennetzes wird durch die bekannten Eigenschaften der Rotationsprojektion erleichtert:

a) In einer Schichtlinie haben Reflexionen, die der gleichen Gittergeraden des Schichtebennetzes angehören, ganzzahlige (rationale) Abstandsverhältnisse vom Anfangspunkte des Netzes.

b) Die bekannten Zonenkurven auf Drehdiagrammen (zwei Indizes sind konstant, einer ändert sich progressiv) sind gerade Linien, welche der Hauptgittergeraden (der Richtung $[0k0]$) parallel laufen.

Der in die Rotationsprojektion mit dem Proportionalitätsfaktor um (000) geschlagene Kreisbogen stellt die räumliche Begrenzung des rez. Gitters dar.

Lassen wir in der zweidimensionalen Rotationsprojektion (Fig. 1, Mitte) alle r -Vektoren nochmals um (000) rotieren, bis sie auf die Äquatorschichtlinie gelangt sind, so erhalten wir die lineare Rotations-

projektion des rez. Gitters. Bei hochsymmetrischen Gittern wird diese bekanntlich zur Indizierung herangezogen.

Wie aus der Fig. 1 zu sehen ist, gibt sie eine bequeme Übersicht über die Indizesstatistik und die beobachteten Intensitäten der Reflexe, so daß es an Hand derselben einfach ist, die Translationsgruppe und die möglichen Raumgruppen, die in Frage kommen, anzugeben. Es ist auch ersichtlich, daß dies um so besser geht, je genauer die Werte der Glanzwinkel ϑ und der Schichtlinienwinkel μ gemessen sind und je mehr Reflexionen beobachtet werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu größtem Danke verpflichtet.

Eingegangen am 5. Nov. 1932.

Zur Kenntnis des Rotations-Röntgengoniometer-diagramms.

Von

Erwin Sauter in Freiburg i. Br.

(Mit 4 Textfiguren.)

Vorhergehend ist über eine neue Universalröntgenkamera Mitteilung gemacht worden, die auch in besonders einfacher Weise als Röntgengoniometer arbeiten kann. Das Prinzip der Goniometrierung ist folgendes: das einfache Äquatorspektrum einer gewöhnlichen Drehkristallaufnahme (Polanyi - Schiebold - Methode) wird durch Rotation um den Nullpunkt (Primärfleck) in die Filmebene ausgebreitet, und zwar so, daß 1° Rotation des Kristalls genau 1° Rotation des Filmes entspricht. In Ergänzung zu der beschriebenen Universalkamera sei hier ein Anwendungsbeispiel wiedergegeben, aus dem insbesondere ersichtlich ist, daß das Rotationsgoniometerdiagramm vor allen Ein-kristalldiagrammen sich besonders auszeichnet: es gibt nämlich die Inter-

ferenzen einer Schichtlinie unmittelbar in der natürlichen Anordnung des entsprechenden Teiles (einer Netzebene) des reziproken Gitters $\lambda\ddot{H}$ wieder, d. h. soviel, als es wertet sich selbsttätig aus.

Wie in der vorhergehenden Mitteilung hervorgehoben wurde, nimmt man zweckmäßig zuerst in einer einzigen Exposition das gewöhn-

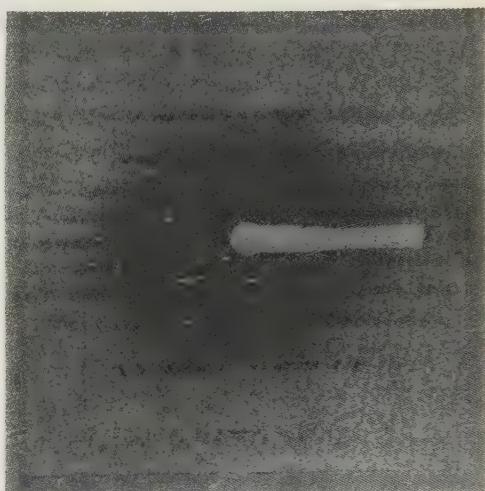


Fig. 1. Drehdiagramm von Diphenyläthylensulfid.

liche Drehkristalldiagramm und das Rotationsgoniometerdiagramm auf. In Fig. 1 ist das Drehdiagramm eines um die monokline *b*-Achse gedrehten Kristalls des dimeren Diphenyläthylensulfids gezeigt, das mit *Cu-K*-Strahlung aufgenommen worden ist. Man sieht darauf genau, wie ein Teil des einfachen Äquatorspektrums zur Goniometrierung auf den rotierenden Film durchgelassen wird. In Fig. 2 sehen wir das gleichzeitig mit dem Drehkristalldiagramm aufgenommene Rotationsgoniometerdiagramm des durchgelassenen Teils der Äquatorschichtlinie.

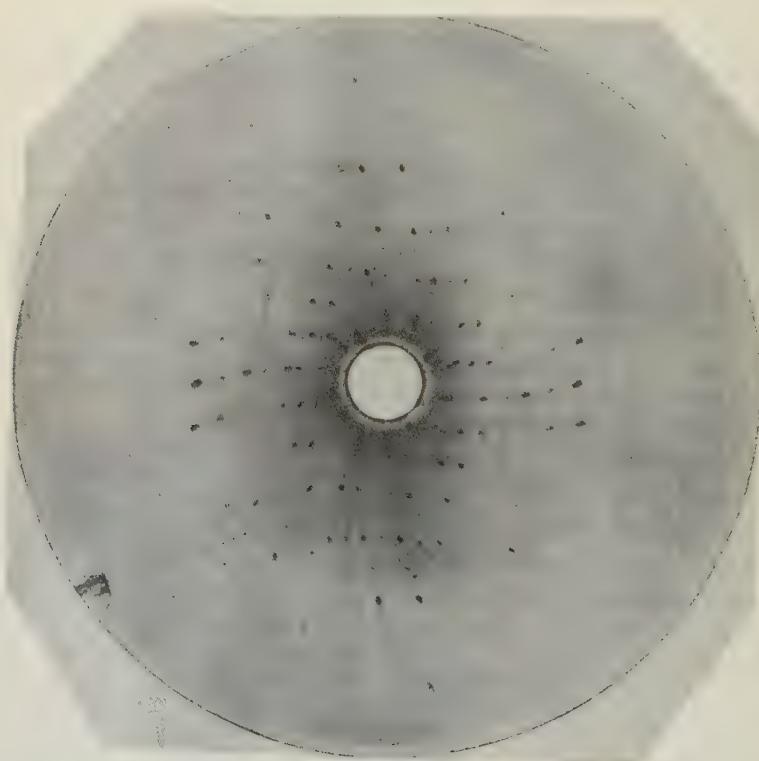


Fig. 2. Äquator-Rotationsgoniometerdiagramm.

Es empfiehlt sich, immer nur »Äquatorschichtlinien« zu goniometrieren. Da das erste Goniometerdiagramm gleichzeitig mit dem gewöhnlichen Drehdiagramm hergestellt wird, welches ja direkt die Identitätsperiode in der Richtung der Drehachse liefert, kann man bei der zweiten Goniometeraufnahme den Primärstrahl auf den wie vorher orien-

tierten Kristall unter dem Schichtlinienwinkel einer gewünschten Schichtlinie auftreffen lassen¹⁾) und erhält so die betreffende Schichtlinie an derselben Stelle wie vorher die Äquatorschichtlinie, die dann durch den rotierenden Film zu einem ähnlichen Zonennetz goniometriert wird (vgl. später). Diese Operation kann mit der beschriebenen Universal-kamera leicht ausgeführt werden.

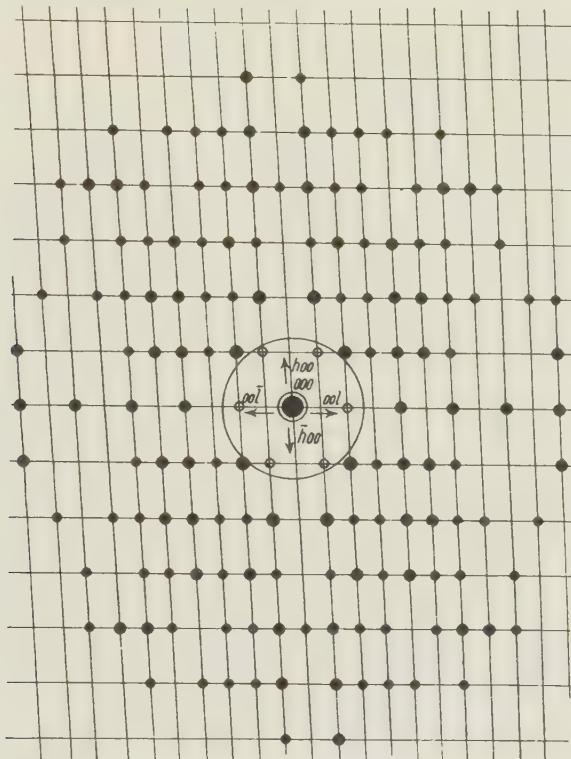


Fig. 3. Das dem Diagramm (Fig. 2) entsprechende Netz im rez. Gitter.

Die Fig. 3 zeigt die dem Röntgengoniometerdiagramm (Fig. 2) entsprechende Netzebene des dazugehörigen rez. Gitters $\lambda\ddot{\text{S}}$. Werfen wir zunächst einmal einen Blick auf das letztere. In diesem Netz stellen die Spektren einer Kristallebene (d. h. die Reflexionen verschiedener Ordnung ein und derselben Gitterebene des Kristalls) durch den Anfangspunkt (000) gehende Gittergeraden vor. Ihre Winkel gegenein-

1) Dieser »Kunstgriff« wurde zuerst von W. Schneider angewandt, vgl. Z. Krist. 69, 41. 1928.

ander sind die Normalenwinkel zwischen den dazugehörigen Kristallebenen. Da bei dem Rotationsgoniometerdiagramm diese Spektren mit den richtigen Normalenwinkeln gegeneinander in vollkommen analoger Weise durch einen Punkt gehen (in unserem Falle den Primärfleck), so ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Rotationsgoniometerdiagramm die Interferenzen in der natürlichen, dem rez. Gitter vollkommen analogen Anordnung enthält. In andern Worten heißt dies, daß das Rotationsgoniometerdiagramm unmittelbar die »Elementarzellen« eines rez. Flächengitters zeigt.

Hat man z. B. in unserem Falle aus dem Goniometerdiagramm der Äquatorschichtlinie (nullte Schichtlinie) das zur ausgezeichneten Richtung senkrechte Zonenetz des rez. Gitters ermittelt, so braucht dieses im räumlichen rez. Gitter nur parallel verschoben zu werden, um das gesamte Gitter aufzubauen. Da nun das Rotationsgoniometerdiagramm uns eine »Netzebene« des rez. Gitters unmittelbar wiedergibt, ist es verständlicherweise nicht vorteilhaft, durch die gleichzeitige Mitgoniometrierung einer höheren Schichtlinie (was leicht ausführbar ist) dieses Netz mit einem verdreht hineingelegten zweiten Netz zu überlagern, zumal durch die Methode nach Schneider (siehe oben) dies gar nicht notwendig ist. Bei der Goniometrierung einer zum Äquator gemachten Schichtlinie erhalten wir in einfacher Weise das Zonennetz der Schichtlinie, das demjenigen der nullten Schichtlinie ähnlich ist.

Aus dem Äquator-Rotationsgoniometerdiagramm der Fig. 2 ist besonders gut zu sehen, wie sich die Interferenzen zu »Gittergeraden« anordnen und eine »Netzebene« bilden. Man kann deutlich erkennen, welches die »Elementarzelle« des »reziproken« Flächengitters ist und man findet ebenso leicht die Stellen, wo Interferenzen ausgelöscht sind und in welcher Ordnung sie dann auftreten. So kann man ohne Schwierigkeit auch feststellen, wieviel Interferenzen z. B. in der Mitte noch fehlen. Was im Diagramm fehlt, ist in Fig. 3 innerhalb des gezeichneten Kreises gelegen. Das kontinuierliche Spektrum in unserem Diagramm läßt ersehen, daß die »Gittergeraden« des Diagramms zu eigentümlichen wellenförmigen Doppelspiralen verkrümmt sind, was aber den Gesamteindruck des Netzes nicht stört. Auch die β -Interferenzen beeinträchtigen nicht, da sie sich zu einem gleich orientierten entsprechend verkürzten Netzebene ordnen. Ebenso wäre es mit anderen noch in der Strahlung enthaltenen charakteristischen Wellenlängen. Weil aber in unserer Aufnahmeanordnung die Interferenzen mit dem Tangens des doppelten Glanzwinkels vom Primärfleck aus sich ausbreiten, so werden nach dem Rande des Filmes zu die einzelnen »Elementarzellen« immer

größer, was aber in unserem Falle zur genauen Ermittlung der Dimensionen der Elementarzelle nutzbringend verwertet werden kann.

Wir sehen sofort, welche Zelle wir am besten als Elementarzelle wählen. Da unser Kristall um die monokline *b*-Achse gedreht worden ist, haben wir in unserem Diagramm die Reflexe (*h0l*). Die kurze Translation in unserer »Elementarzelle« nennen wir z. B. die Richtung der Reflexe (*00l*) und die andere die der Reflexionen (*h00*). Den Winkel zwischen diesen zwei »Gittergeraden« lesen wir ab mit Hilfe eines Polarkoordinatennetzes, auf das wir den Film symmetrisch zum Mittelpunkt auflegen. Es ist der Normalenwinkel zwischen den zugeordneten Kristallebenen. Er beträgt in unserem Beispiel $86^\circ 15'$. (Bei gut ausgebildeten Kristallen bestimmt man ihn genauer mit dem Reflexgoniometer.) Nun berechnen wir die Identitätsperioden. Auf der Richtung (*00l*) nehmen wir z. B. zwei Reflexe heraus, von denen wir ohne Schwierigkeit ersehen, daß ihre gegenseitige Entfernung der doppelten Elementartranslation im rez. Gitter entspricht. Um die Identitätsperiode zu erhalten, berechnen wir zuerst die Tangenswerte von 2ϑ , daraus die $\sin \vartheta$, bilden die Differenz dieser beiden Werte, halbieren diesen Wert und setzen letzteren in die reduzierte quadratische Form ein. Ähnlich machen wir es für die andere Richtung des rez. Gitters. In Tab. I und II ist dies ausgeführt.

Tabelle I.

Index	<i>e</i>	<i>e/r = tg 2θ</i>	2ϑ	$\sin \vartheta$
(0040)	34,9 mm	.947	$42^\circ 32'$.363
(008)	23,35	.671	$33^\circ 52'$.294

$$\sin \vartheta_{(0010)} - \sin \vartheta_{(000)} = 0,072. \text{ Dieser Wert : } 2 = 0,036.$$

$$I_{(001)} = c = \frac{\lambda \cdot 4}{2 \cdot \sin \vartheta_{(001)} \cdot \sin \beta'} = 21,4 \text{ Å.}$$

Tabelle II.

Index	<i>e</i>	<i>e/r = tg 2θ</i>	2ϑ	$\sin \vartheta$
(400)	25,6 mm	.736	$18^\circ 12'$.3120
(500)	35,8	1.029	$22^\circ 55'$.3895

$$\text{Differenz der } \sin \vartheta \text{-Werte} = \sin \vartheta_{(100)} = 0,0775.$$

$$I_{(h00)} = a = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{\sin \vartheta_{(100)} \cdot \sin \beta'} = 9,95 \text{ Å.}$$

Die Identitätsperiode in der Richtung der *b*-Achse, berechnet aus dem Schichtliniendiagramm Fig. 1, beträgt 10,1 Å. Das Gitter ist also

ist rhombisch und fast tetragonal. Auf Grund dieser Werte für die Elementarzelle ist das in Fig. 3 dargestellte rez. Gitternetz konstruiert worden.

Eine interessante Frage ist es nun, ob es möglich ist, die Anordnung der Interferenzen auf dem Film des Rotationsgoniometerdiagramms noch weiter dem richtigen rez. Gitternetz zu nähern. Dieses läßt sich in der Tat erreichen. Die rotierende Ebene muß nämlich schräg zur Primärstrahlrichtung stehen (d. h. der Richtung, die derselbe für das normale Äquatorspektrum hat). Am besten ist es, wenn diese Neigung genau 45° beträgt. Zur Erklärung diene Fig. 4, die einen schematischen Grundriß der Aufnahmeverrichtung darstellt.

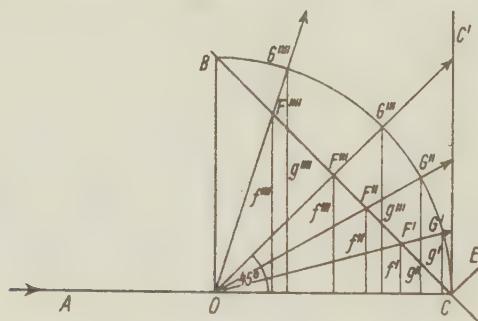


Fig. 4.

Hier bedeutet $A-C$ die Richtung des Primärstrahls, $C-C'$ die ursprüngliche Stellung der (Hälfte der) rotierenden Filmebene. $C-B$ ist die Spur der halben (um die Achse $C-E$) rotierenden Filmebene in 45° -Stellung gegen den Primärstrahl. Bei O befindet sich der Kristall. Einige Ablenkungswinkel 2ϑ sind willkürlich eingezeichnet, auch ist der zur Sehne $C-B$ gehörende Kreisbogen eingetragen. Von den Schnittpunkten der Reflexionsstrahlen mit der schrägen Filmebene (den Punkten F', F'', F''', \dots) und den Schnittpunkten mit dem Kreis (den Punkten G', G'', G''', \dots) sind die Lote nach der Geraden $A-C$ gefällt. Wir sehen, daß die Lote g', g'', \dots dem Sinus der Reflexionswinkel 2ϑ direkt proportional sind. Ferner sehen wir, daß die Lote f', f'', \dots diesen Sinussen und damit auch den Entfernungen der Reflexe vom Punkte C auf der schrägen Filmebene annähernd proportional sind. Die Sinusbeziehung ist am Filmrande und in der Filmmitte recht genau zutreffend, nach der Mitte der Filmhälfte zu nehmen die Abweichungen von beiden Seiten her bis zu einem maximalen Wert allmählich zu. Dieser läßt sich leicht berechnen: Machen wir die Strecke $O-C = r = 1$, so ist das Lot $g_{45} = \sin 45^\circ = 0,70711$. Das dazugehörige Lot $f_4 = 1/2 \operatorname{tg} 45^\circ = 1/2$. Die Differenz der zwei Lote ist $0,20711$, das ist $34,2\%$ des Kreisloches. Daraus schließen wir also, daß die Elementarzellen unseres Diagrammes von 90° Ablenkung nach 45° Ablenkung zu und von 0° Ablenkung nach 45° zu allmählich bis zu maximal 34% verkleinert werden (gegenüber den außen und innen sich befindlichen Zellen).

Dies ist im Vergleich zu dem oben gebrachten Rotationsgoniometerdiagramm relativ wenig, so daß in diesem Falle das Rotationsgoniometerdiagramm noch mehr an die Darstellung des rez. Gitters genähert worden ist. Gleichzeitig ist dadurch der Bereich der aufgefangenen Reflexionen bis auf die Hälfte der möglichen erweitert worden¹⁾. Die wellenförmigen »Gittergeraden« sind nun aber stärker gekrümmt worden.

Was die Auswertung des mit schräger, rotierender Filmebene aufgenommenen Rotationsgoniometerdiagrammes anbelangt, so wird der Glanzwinkel ϑ am besten nach einem aus Fig. 4 leicht abzuleitenden graphischen Verfahren ermittelt.

Die Frage, ob es wohl möglich ist, die Röntgeninterferenzen in einer planierbaren Filmfläche so aufzufangen, daß eine noch weitere Annäherung an das rez. Gitter erreicht wird, möchten wir in dem Sinne beantworten, daß dies sehr wenig wahrscheinlich erscheint.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Rotationsröntgengoniometerdiagramm ein besonders interessantes Einkristalldiagramm darstellt, weil es im Gegensatz zu den andern die »Elementarzellen« eines rez. Flächengitters direkt in natürlicher Anordnung wiedergibt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch hier der wärmste Dank ausgesprochen für das gewährte Stipendium.

Eingegangen am 5. Nov. 1932.

1) Auch diese Aufnahmemöglichkeit ist in der vom Verfasser beschriebenen Universalkamera, die von H. Seemann, Freiburg i. Br., geliefert wird, enthalten.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Grundsätzliches über röntgenometrische Strukturbefunde und die Möglichkeit ihrer Erklärung durch tetraedrische Atomwirkungsbereiche.

Von Richard Reinicke, z. Z. Danzig-Langfuhr.

(Mit 4 Textfiguren.)

Es ist das selbstverständliche Schicksal aller Versuche, eine Mehrzahl von wissenschaftlichen Einzeltatsachen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt kausal zu „erklären“, daß sie immer nur eine beschränkte Geltungsdauer haben, die abläuft, sobald etwas Besseres an ihre Stelle gesetzt werden kann. Nicht anders ist von vornherein die Kugelatomvorstellung zu werten, die aus dem Bedürfnis heraus entwickelt worden ist, die Strukturbefunde über die räumliche Anordnung der Atomschwerpunkte in den Kristallen ursächlich zu erfassen. Nachdem sich ohnedies herausgestellt hat, daß die Additivität der aus dem Atomkristallgefüge ermittelten Atomradien in Verbindungen nirgends exakt verwirklicht ist, gibt man schon seit einiger Zeit unumwunden zu, daß es sich bei der Kugel nur um eine »erste Näherung« handelt. Eigentlich hätte dieses Provisorium zum mindesten im Anschluß an die endgültige experimentelle Feststellung des Wasserwinkels (I, 1) fallen müssen, denn es ist nicht recht einzusehen, warum die Sauerstoffkugel die beiden Wasserstoffkügelchen nicht diametral anlagert.

In der Tat spricht das deutliche Vorhandensein von ausgezeichneten Punkten auf der früher einfach als kugelförmig angenommenen Atomoberfläche dafür, daß die Kugel gar nicht das wirkliche Wesen der Sache trifft. Unter diesen Umständen liegt es nahe, die besondere Aktivität gewisser Valenzpunkte anders zu deuten, etwa als lokalisiert in den Ecken von der Kugel einbeschriebenen Polyedern. Auf diese Idee wäre man ohne Zweifel schon längst gekommen, wenn es z. B. bloß vier-, sechs-, acht-, zwölf- und zwanzigwertige Elemente gäbe entsprechend der Eckenzahl beim regelmäßigen Tetraeder, Oktaeder, Hexaeder, Ikosaeder und Pentagondodekaeder. Auch die Division dieser Zahlen etwa durch 2 oder 4, an die man nächstdem denken könnte, führt zu keinem befriedigenden Resultat, denn die Valenzzahl schwankt bekanntlich innerhalb der Grenzen 0 und 8. Die Höchstvalenz 8 hatte seinerzeit den amerikanischen Chemiker Gilbert Newton Lewis (II, 2) veranlaßt, das Urbild des Atomes überhaupt im Würfel zu sehen. Die Oktett-Theorie seines jetzt mit dem Nobelpreise für Chemie ausgezeichneten Landsmannes Irving Langmuir (I, 3) kommt im wesentlichen auf dasselbe hinaus. Abgesehen von anderen Schwierigkeiten wurden jedoch diese Modellvorstellungen beispielsweise der charakteristischen Unterscheidung von Metallen und Nichtmetallen nicht gerecht.

Unter dem Einfluß der mächtig aufstrebenden Atomphysik haben solche geometrischen Erklärungsversuche mehr und mehr an Bedeutung verloren. Man begnügt sich jetzt mit rein formal-arithmetischen Gedankengängen,

zumal die Lehre von der Kristallstruktur inzwischen zu dem Ergebnis gekommen ist, daß die Valenz beim Aufbau der Kristalle gar keine oder wenigstens nur eine unwesentliche Rolle spielt. Zweifellos liegt darin eine Resignation, mit der man sich auf die Dauer nicht zufrieden geben sollte, denn nach einem bekannten Ausspruch gerade des Schöpfers der Quantentheorie ist das ideale Endziel aller Naturforschung die höchstmögliche Geometrisierung.

Die Erfahrungstatsache, daß alle Elemente ohne Ausnahme dem kleinsten Atom, dem Wasserstoff, gegenüber bloß maximal vier Valenzen zu betätigen vermögen und daß ferner die Hydride von Metallen und Nichtmetallen sich chemisch typisch verschieden verhalten, brachte den Schreiber dieser Zeilen auf die Idee, an die Stelle der Kugel das reguläre Tetraeder zu setzen (II, 1) und 1 bis 4 in dessen Ecken postierte Nichtmetallvalenzen von ebensovielen in den Flächenmittnen lokalisierten Metallvalenzen scharf zu unterscheiden (II, 9). Das Kohlenstoffatom, als auf der Grenze von Metallen und Nichtmetallen stehend, besitzt dementsprechend gleichzeitig 4 funktionstüchtige Ecken und ebensoviele aktionsfähige Flächenmitten. In Übereinstimmung mit der Anordnung im periodischen System schließen sich zu beiden Seiten die übrigen Elemente mit abnehmender Wertigkeit an, und zwar nach links hin die Metalle in der Reihenfolge *B*, *Be*, *Li*, nach rechts hin die typischen Nichtmetalle *N*, *O*, *F*. Die Edelgase folgen ganz logisch als nullwertig.

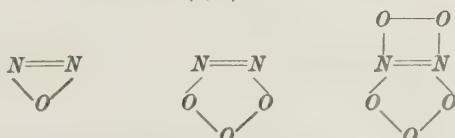
Gegen diese Auffassung der ein für allemal konstanten Wasserstoffvalenzen mit dem Rhythmus

<i>He</i>	.	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i> ,
0		1	2	3	4	3	2	1	0

der natürlich in allen Horizontalreihen in der gleichen Weise wiederkehrt, ließe sich einwenden, daß sie der herkömmlichen Aufeinanderfolge der maximalen Sauerstoffvalenzen

<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
1	2	3	4	5	6	7

nicht gerecht wird, wie sie überhaupt ganz allgemein im Widerspruch sich befindet zu der allem Anschein nach unumstößlichen Tatsache der wechselnden Valenz. Die Schwierigkeit ist jedoch nur scheinbar vorhanden, wenn man die durchaus nicht ohne weiteres von der Hand zu weisende Möglichkeit der inneren Ringbildung zuläßt, die z. B. für die normale Absättigung der Valenzen bei den vorhin gekennzeichneten *N*- bzw. *O*-Tetraedern folgende räumlichen Fälle vorsieht (I, 4):



Es dürfte doch wohl eher angängig sein, das Komplizierte durch Bezugnahme auf das Einfachere zu erklären, als von vornherein auf jede Erklärungsmöglichkeit überhaupt zu verzichten!

Dabei ist ausdrücklich immer und immer wieder darauf hingewiesen worden, daß das Tetraeder keineswegs das Atom selber repräsentieren soll, sondern bloß eine gewisse Umgrenzung des Wirkungsbereiches der von dem irgendwie gestalteten Atom ausgeübten Kräfte, je nach deren vorwiegender Richtung und Intensität. Willkürliche Annahmen über den eigentlichen Bau der Atome selber werden dabei überhaupt nicht gemacht, sind auch gar nicht erforderlich. Es handelt sich eben einfach um eine „zweite Näherung“, die man nicht ohne genauere Nachprüfung von vornherein ablehnen sollte.

Der Kugel gegenüber bietet das Tetraeder den Vorteil, daß für das Zusammentreten zu größeren Verbänden eine größere Anzahl von Möglichkeiten besteht. Während es nicht recht einleuchten will, warum beispielsweise dieselbe Kohlenstoffkugel in verschiedenartige Verbindungen mit teilweise sehr stark wechselndem Radius eintritt, lassen sich Tetraeder auf die allerverschiedenste Weise einander zuordnen: Ecke an Ecke, Kante an Kante, Fläche auf Fläche, Ecke gegen Flächenmitte gerichtet usw. Die Einstellung verschiedener Schwerpunktsabstände ist eine ganz selbstverständliche Folge davon. Die eingehende Diskussion der Frage, ob man damit den tatsächlichen Zahlenbefunden gerecht wird, würde im vorliegenden Zusammenhange zu weit führen, ist auch vorläufig vollkommen nebensächlich, da es sich hier bloß um die Erörterung prinzipieller Möglichkeiten handelt.

Dagegen ist von grundsätzlicher Bedeutung die Gewinnung von allgemeinen Gesichtspunkten, unter denen das Zusammentreten der Einzelbausteine im Molekül bzw. Kristallgitter unserem verstandesmäßigen Begreifen zugänglich gemacht werden könnte. Es käme da etwa der bloß paarweise Ausgleich von positiven und negativen Polen (d. h. Flächenmitteln und Ecken der Tetraeder) in Betracht, an die der an valenzmäßige Absättigung gewohnte Chemiker wohl zuerst denken würde. Der Strukturtheoretiker dahingegen dürfte eher geneigt sein, der Annahme einer höchstmöglichen symmetrischen Verteilung derselben im Raum das Wort zu reden. Der vorwiegend chemisch eingestellte Verfasser möchte der letzterwähnten Auffassung den Vorzug geben.

Was durch Tetraeder veranschaulicht werden kann, ließe sich selbstverständlich auch mit Hilfe von Oktaedern zur Darstellung bringen (I, 5 u. 6). Wenn man aber zugleich den Wertigkeitsverhältnissen Ausdruck verleihen will, die doch nun einmal eine mindestens vorläufig unentbehrliche chemische Hilfsvorstellung sind, so muß man wohl oder übel geometrisch gleichwertigen Oktaederflächen verschiedene Funktionen zuschreiben, kommt also schließlich doch auf das Tetraeder als Halbflächner des Oktaeders (II, 6, S. 314). Die Diamantstruktur beispielsweise läßt sich anders überhaupt nicht plausibel machen, und darum hat der Verfasser gerade sie seinerzeit zum Ausgangspunkt seiner raumgeometrischen Betrachtungen gewählt (II, 3). Natürlich könnte man auch mit Würfeln operieren, wenn man den Ecken abwechselnd verschiedene Funktionen zuschreibt, was gleichfalls zum Tetraeder hinführt. Es hat sich sogar als vorteilhaft erwiesen, die an sich unhandlichen Tetraeder mit Hilfe von Würfeln zu veranschaulichen, denen man in geeigneter Weise Flächendiagonalen als Repräsentan-

tanten von Tetraederkanten einzeichnet (II, 4, 3, 5, 6 usw.). Eigentlich wesentlich ist eben gar nicht die äußere Form des betreffenden Polyeders, sondern lediglich die Möglichkeit, dadurch die Anordnung seiner Symmetriearchsen im Raume bequem festzulegen. Letzten Endes handelt es sich also dabei um eine Bedingung des menschlichen Raumvorstellungsvermögens überhaupt. Da nun zur Umgrenzung eines Raumausschnittes mindestens vier Punkte gegeben sein müssen, so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß das Tetraeder die Verhältnisse am allereinfachsten darzustellen erlaubt. Es würde darum auch dann vorzuziehen sein, wenn es nicht gleichzeitig die Möglichkeit der Veranschaulichung der Valenz darbieten würde. Regulär muß es sein, um beispielsweise beim Kohlenstoff der Tatsache Ausdruck zu verleihen, daß im Methan alle vier Wasserstoffatome gleichwertig sind.

Unter diesem Gesichtspunkt ist es an sich sogar völlig ungewöhnlich, ob die Metallvalenzen wirklich, wie bisher der Einfachheit halber immer angenommen wurde, gerade in den Flächenmittnen des Tetraeders liegen (Fig. 1) derart, daß dessen dreizählige Achsen polaren Charakter haben, oder ob die positiven Polenden in der Achsenrichtung etwas nach außen oder nach innen hin verlagert sind — die Hauptsache ist, daß sie auf den vier dreizähligen Achsen verbleiben. Es wäre z. B. auch denkbar, daß sie so weit nach außen verschoben sind, wie das die Fig. 2 zeigt, so daß wir scheinbar einen Würfel bekommen, der sich jedoch in Wirklichkeit aus zwei sich gegenseitig durchdringenden, gleichgroßen Tetraedern zusammensetzt (Fig. 3). Der allgemeinere Fall wäre der, daß diese beiden Tetraeder nicht von gleicher Größe sind. Unter Zugrundelegung der Anordnung Fig. 2 würde übrigens die Diamantstruktur sich unschwer aus der bloß paarweisen Absättigung der beiderseitigen Valenzpole erklären lassen.

Doch das sind alles Dinge von mehr untergeordneter Bedeutung. Prinzipiell wichtig ist lediglich das Vorhandensein von vier gleichwertigen, dreizähligen Achsen mit Polcharakter sowie die Möglichkeit des sukzessiven Abbaus dieser insgesamt 8 Pole (Fig. 4).

Mit Hilfe von Tetraedern als Symbol dieser Verhältnisse konnten zunächst wenigstens die regulären Strukturen nach übereinstimmendem Gesichtspunkt aufgebaut werden (II, 3). Später wurde dann noch eine feinere Unterscheidung eingeführt zwischen bloßen Abstandstetraedern, die bestimmte Atomabstände verbürgen, und wahren Valenztetraedern als Abbildern der wirklichen Valenzverknüpfung (II, 10). Auf der so gekennzeichneten Grundlage gelang es schließlich, ein rein mathematisches Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, für beliebige Kristalle des regulären Systems bei bekanntem Molekularverhältnis der Bestandteile die Atomorte in weitgehender Übereinstimmung mit den tatsächlichen röntgenometrischen Befunden innerhalb relativ enger Grenzen richtig vorauszusagen (II, 8). An der Übertragung der dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch auf niedriger symmetrische Strukturen wird weiter gearbeitet (II, 12, 15).

Wenn vorhin von der Möglichkeit der Valenzabsättigung durch innere Ringbildung gesprochen wurde, so bezog sich diese Bemerkung, wie die angeführten Beispiele zeigen, auf Moleküle im Gaszustand. In den Kristallen dagegen scheinen die Valenzen tatsächlich eine nur geringe Rolle

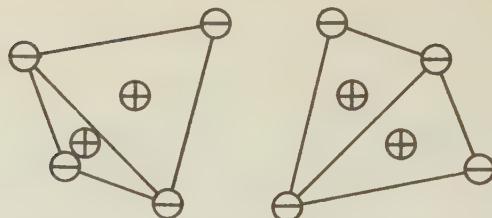


Fig. 1. Plus- und Minuspole der dreizähligen Symmetrieeachsen beim Tetraeder.

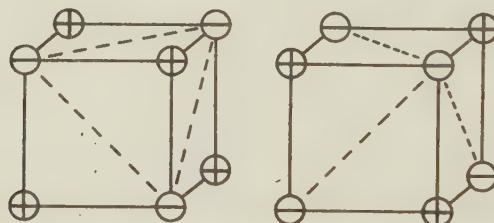


Fig. 2. Pole der dreizähligen Symmetrieeachsen beim Würfel (bzw. dem diesem einbeschriebenen Tetraeder).

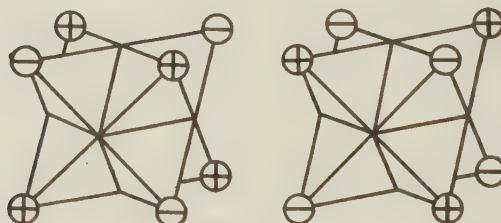


Fig. 3. Gleichgroße Durchdringungstetraeder mit Polbezeichnung.

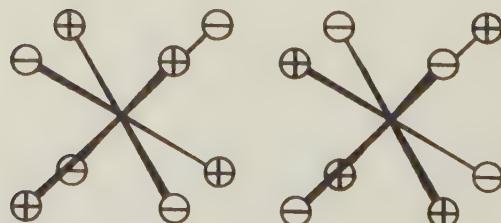


Fig. 4. Raumlage der vier dreizähligen Symmetrieeachsen für sich allein.

zu spielen. Ihr scheinbares Verschwinden könnte hier vielleicht dadurch erklärt werden, daß sie sich nicht, wie man wohl anzunehmen geneigt wäre, in bezug auf die allernächste Nachbarschaft äußern. Möglichenfalls liegt aber auch wirkliche »Abschirmung« vor (II, 15). Wahrscheinlich ist die Existenz z. B. von zweiwertigem Eisen neben dreiwertigem lediglich auf solche Abschirmungsmöglichkeiten im Kristallgefüge zurückzuführen, denn dasselbe Metall kommt in verschiedener Wertigkeit bloß im festen Aggregatzustande vor. Das Ferri-Eisen wäre danach als der Normalzustand anzusehen, und das Ferro-Eisen wäre das Resultat einer räumlichen Behinderung. Zu dieser Auffassung werden wir mit absoluter Notwendigkeit durch die Ergebnisse der Forschungen Alfred Werners und seiner Schüler gezwungen — wenn wir nicht von vornherein auf jedes Verständnis dieser merkwürdigen Tatsachen überhaupt verzichten wollen (I, 8). Unter diesem Gesichtspunkt lohnt es wirklich, die Wernersche Koordinationslehre bei Zugrundelegung von tetraedrischen Atomwirkungsbereichen weiter auszustalten (II, 15).

Wenn sich die tetraedrische Raumbeanspruchung der Atome in jeder Beziehung bewähren und allen Angriffen standhalten sollte, so wird sich das kausale Denken doch nicht damit begnügen dürfen, sondern weiterhin bemüht sein müssen, die dahinter verborgenen Ursachen zu ergründen: damit würde das Stadium einer »dritten Näherung« einsetzen, denn schließlich ist ja auch die zweite natürlich bloß eine Etappe auf dem Wege zur Wahrheit. Vielleicht ist dann die Zeit nicht mehr fern, wo der Wiederaufschluß an die physikalischen, bisher rein formal-arithmetischen Vorstellungen gewonnen wird. Da diese relativ einfach sind, stecken sicher einfache geometrische Verhältnisse dahinter. Einen ersten Vorstoß zur Aussohnung der dynamischen und der statischen Atomauffassung hat der Verfasser bereits vor einigen Jahren unternommen (I, 7,4). Ein zweiter Versuch in dieser Richtung auf breiterer Basis wird neuerdings eingeleitet (II, 14). Physik und Chemie sind schließlich doch nur Zweige ein und derselben großen Wissenschaft von der Natur!

Literatur.

I.

1. R. Mecke, *Physikal. Z.* **30**, 907. 1929.
2. G. N. Lewis, *Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle*. Braunschweig 1927.
3. I. Langmuir, *J. Am. chem. Soc.* **38**, 2221. 1916; **41**, 868. 1543. 1919; **42**, 274. 1920.
4. R. Reinicke, *Z. Elektrochem.* **35**, 780—789, 877—909. 1929.
5. W. Nowacki, *Z. Krist.* **82**, 355—378. 1932.
6. W. Nowacki, *Z. Krist.* **88**, 97—112. 1932.
7. R. Reinicke, *Physikal. Z.* **30**, 693—697.
8. A. Werners Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Neu bearbeitet von Paul Pfeiffer. 5. Aufl. Braunschweig 1923.

II.

1. R. Reinicke, Allereinfachste, den quantitativen Befunden über Molekülformen und Atomabstände im Molekül weitgehend gerecht werdende Anschauungsmodelle für den Chemieunterricht. *Naturw. Monatsh.* **27**, 206—214. 1930. (Teubner.)
2. R. Reinicke, Über die molekulare Urgestalt des Wassertropfens und ihre Beziehungen zur Wernerschen Koordinationslehre im allgemeinen sowie zur Kristallwasserstruktur im besonderen. *Z. anorg. Ch.* **187**, 49—59. 1930.
3. R. Reinicke, Atomare Wirkungsbereiche mit Tetraedersymmetrie als gemeinsames Bauelement der sämtlichen Kristallgitter. *Z. Krist.* **78**, 334—362. 1931.
4. R. Reinicke, Die höheren Koordinationssphären des Diamantgitters als Prototyp aller anderen Kristallgittertypen. *Fortschr. Min.* **16**, 88—92. 1931.
5. R. Reinicke, Raumgeometrische Vorstellungen als Grundlage für Auswahlprinzipien. *Monatsh. Math. u. Phys.* **39**, 139—148. 1932.
6. R. Reinicke, Über drei Möglichkeiten der räumlichen Zuordnung von Würfeln und dadurch bedingte Auswahlprinzipien. *Monatsh. Math. u. Phys.* **89**, 289—320. 1932.
7. R. Reinicke, Strukturbetrachtungen an Siliziumverbindungen unter Zugrundelegung von tetraedrischer Raumbeanspruchung der Atome. *Z. Krist.* **82**, 394—418. 1932.
8. R. Reinicke, Eine geometrische Ableitung kubischer Kristallstrukturen als Hilfsmittel zur Strukturbestimmung. *Z. Krist.* **82**, 419—437. 1932.
9. R. Reinicke, Le champ d'action tétraédrique des atomes (Der tetraedrische Wirkungsbereich der Atome). *Ann. Guébhard-Séverine* **6**, 140—150. 1930 (verspätet 1932 erschienen!). Sonderdrucke vom Verfasser zu beziehen!
10. R. Reinicke, Aus der Diamantstruktur abgeleitete Abstands- und wahre Valenztetraeder. *Cbl. Min.* **1932**, 219—220.
11. R. Reinicke, Le champ d'action tétraédrique. II. La nature des valences secondaires (Das Wesen der Nebenvalenzkräfte). *Ann. Guébhard-Séverine* **7**, 174—202. 1931 (verspätet 1932 erschienen!). Sonderdrucke vom Verfasser!
12. R. Reinicke, Die Carbonat- bzw. Nitratgruppe des G1- und G2-Typs in Tetraederdarstellung. *Z. Krist.* **84**, 159—166. 1932.
13. R. Reinicke, Die beiden Methylgruppen der normalen Grenzkohlenwasserstoffe. *Ch.-Ztg.* **56**, 932—933. 1932.
14. R. Reinicke, Le champ d'action tétraédrique. III. La cause probable (Die wahrscheinliche Ursache). *Ann. Guébhard-Séverine* **8**, 217—244. 1932 bzw. 1933.
15. R. Reinicke, Die Koordinationszahl 6 der Metallkomplexsalze in Tetraederdarstellung. *Z. physikal. Ch. (B)* im Druck.

Eingegangen den 19. Dezember 1932.

X-ray Scattering Power of Metallic Silver for K_{α} Copper Radiation.

By Ludwik Chrobak in New York.

(With 2 figures.)

Two photometric studies¹⁾ have been made of the relative intensities of powder diffraction lines from metallic silver. From them the shape of the F -curves of this element has been calculated but since no absolute intensity comparisons were made the F -values themselves could not be established. This has been done in the following measurements made with an ionization spectrometer.

Silver powder, obtained by reducing a boiling solution of silver nitrate with levulose and sodium carbonate, was washed thoroughly with very dilute hydrochloric acid and distilled water. The smallest particles of silver have been separated from others through decantation. The diameters of those used for measurements were not greater than 0.004 mm. The wet powder was formed in a brass frame to a cake with plane surfaces. Strong pressure and all scraping were avoided and the surface of the silver cake showed after drying a gray appearance without any metallic sheen.

The methods of measurement and apparatus have been those already used in Dr. R. W. G. Wyckoff's laboratory and previously described²⁾. The radiation from a copper target tube, operated at 5 mA and 20 kV was filtered through Ni-foil sufficiently thick to reduce the intensity of β -lines to an unessential amount. It is to be noticed that the Cu radiation is far removed in frequency from critical values of silver.

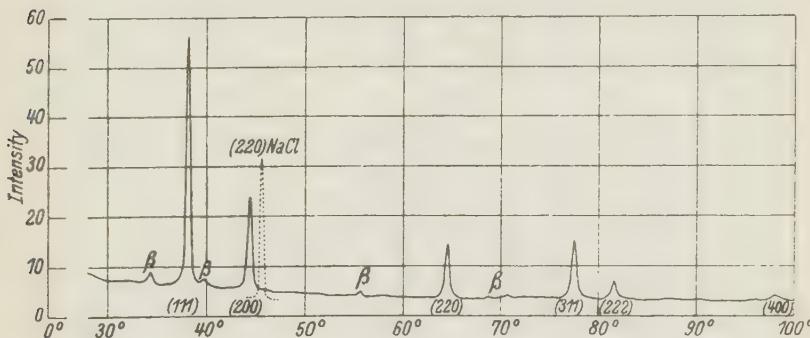


Fig. 1. A plot of the observed intensities of silver powder reflections of copper radiation.

1) A. Rusterholz, Z. Physik **65**, 226. 1930; Helv. phys. Acta **4**, 68. 1931; J. Brentano, Phil. Mag. **6**, 178. 1928.

2) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals, 2nd Edition, 1934.

In Fig. 1 are recorded the direct measurements of intensity together with ground radiation. The small peaks marked β are caused by the faint residual β radiation. Individual measurements have been taken every 20 minutes throughout the entire range and every 5 minutes within the limits of planar reflections. The relative intensities (areas under peaks and above the base line of ground radiation) of the measured lines are listed in Table I, Column 3 together with the intensities of (200) and (220) of *NaCl*. The area under the (111) peak was freed from the intensity of the β (200) line by interpolation.

Table I.
Intensities of reflection and the resultant *F*-values of metallic silver for $CuK\alpha$ radiation.

Reflection	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Intensities (areas under peaks)	<i>F</i> -values	Relative <i>F</i>	
				Rusterholz	
111	0.213	1616	32.32	41.3	32.69
200	0.246	747	30.00	37.9	[30.0]
220	0.348	414	24.10	31.0	24.54
311	0.408	457	21.44	27.6	21.84
222	0.427	128	20.47	27.3	21.61
400	0.493	58	17.07	22.3	17.65
<i>NaCl</i>					
200	0.478	1433	20.22		
220	0.251	772	15.62		

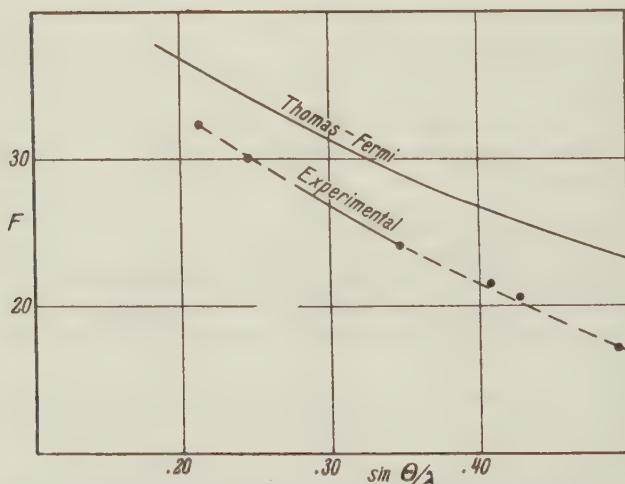


Fig. 2. A comparison between the experimentally measured *F*-curve of silver and the curve calculated by the method of Thomas-Fermi.

In order to get quantitative F -values (modified by the effects of thermal agitation) the experimental relative intensities have been compared as is customary with the intensity of (220) of $NaCl$. The F -value of this standard reflection was assumed to be 15.62. The ratio of F (220) to F (200) from the sample of $NaCl$ powder used was found to be 15.62 : 20.22; hence there was no preferential orientation of its particles. The absorption coefficients for CuK_{α} radiation are those of E. Jönsson¹), $\mu/\rho = 212$, $\rho = 10.49$, and $\mu NaCl = 161.2$. Other existing determinations of μ/ρ of silver for copper radiation are those of C. G. Barkla and C. A. Sadler²), $\mu/\rho = 214$, and of S. J. M. Allen³), $\mu/\rho = 225$.

Employing these quantities and the usual equations there result the F -values listed in Column 4 of Table I and plotted in Figure 2. As this figure shows, the experimental curve approximately parallels but is considerably lower, especially at large angles, than the curve uncorrected for thermal agitation which can be calculated by the method of Thomas-Fermi. The relative F -values of Rusterholz are listed in Column 5 of Table I; if they are adjusted to make F (200) = 30.0 agreement with the present results is surprisingly good.

New York City, Rockefeller Institute for Medical Research.

Received October 22nd, 1932.

On the Structure of Tetragonal $NiSO_4 \cdot 6H_2O$.

By Robert B. Corey and Ralph W. G. Wyckoff in New York.

In a recent number of this Zeitschrift Beevers and Lipson⁴) have described the results of a determination of the structure of tetragonal $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. At the time this paper came to our attention we were completing a study of the same crystal using the data from sets of oscillation photographs, Laue photographs and spectrometric measurements of intensity. It is of interest that the structure we had chosen from our data is identical, within the limits of experimental error, with that of Beevers and Lipson.

Received December 8th, 1932.

1) E. Jönsson, Uppsala Universitatis Arskrift, 1928.

2) C. G. Barkla and C. A. Sadler, Phil. Mag. 17, 739. 1909.

3) S. J. M. Allen, Physic. Rev. 28, 907. 1926.

4) C. A. Beevers and H. Lipson, Z. Krist. 88, 123. 1932.

Bücherbesprechungen.

Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Band XII: Elektrochemie, herausgegeben von K. Fajans. 1. Teil: Leitfähigkeit und Überführungszahlen in flüssigen und festen Elektrolyten von L. Ebert und C. Tubandt. 18×24 cm. XVI und 496 S. mit 138 Figuren im Text. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1932. RM. 43.—, geb. RM. 45.—

Die aus der Feder berufener Spezialforscher dieser alten und doch so modernen Gebiete der Elektrochemie stammenden Darstellungen sind wohl das Beste, was heute hierüber in Buchform zu finden ist. Wie Fajans in der Einführung schreibt, sind die in den letzten Jahrzehnten hier erzielten Fortschritte so groß, daß es sowohl der mehr theoretisch oder praktisch eingestellte Physiker, als auch der Physikochemiker und der Chemiker lebhaft begrüßt werden, hier eine bis in die neueste Zeit reichende übersichtliche Zusammenfassung dieser Teilgebiete zu finden. Hervorzuheben sind der flüssige Stil, die strenge, klare Gliederung des Stoffes, eine außerordentlich reichhaltige Zusammenstellung der deutschen und ausländischen Literatur, gute Beschriftung der zahlreichen Figuren und Tabellen; eine Zusammenstellung der häufiger benutzten Zeichen, sowie von Werken, die mit dem Inhalt in Beziehung stehen, erhöhen den Wert des Buches.

In dem von L. Ebert verfaßten Teil »Leitfähigkeit in flüssigen Elektrolyten« werden behandelt: Allgemeines, Messung der Leitfähigkeit, Daten der Leitfähigkeit und ihre Deutung, Leitfähigkeit reiner Flüssigkeiten. Ähnlich ist der Teil »Überführungszahlen in flüssigen Elektrolyten« unterteilt. Die etwa 100 Seiten lange Darstellung der »Leitfähigkeit und Überführungszahlen in festen Elektrolyten« von Tubandt umfaßt nach einer interessanten Einleitung: Methoden zur Bestimmung der Leitungsart fester Stoffe, Überführungszahlen, elektrische Leitfähigkeit fester Stoffe in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren und schließlich ein Kapitel über den Leitungsmechanismus.

Auch der am inneren Bau und der äußeren Form der Kristalle Interessierte wird das Buch mit viel Nutzen zur Hand nehmen. In erster Linie ist für ihn der von Tubandt abgefaßte III. Teil wichtig. Sind doch neben dem natürlich wichtigsten Untersuchungsmittel der Kristalle, der Röntgenaufnahme, gerade die Eigenarten der elektrischen Leitfähigkeit von großer Bedeutung für manches kristallographische Problem geworden, etwa ob Elektronen- oder Ionenleitfähigkeit vorliegt, welche Ionen die Leitung besorgen, ob, wieviel und welche Art von Störungsstellen auch im sogenannten Einkristall vorhanden sind. Den Zusammenhang mit dem wichtigen aber nicht leichten und deshalb vom Chemiker noch verhältnismäßig wenig bearbeiteten Gebiet der Reaktionen fester Stoffe vermitteln die aus der Leitfähigkeit entnehmbaren Diffusionsdaten, die andererseits auch hinüber-

leiten zu den Erscheinungen des Ludwig-Soret-Effektes, der Thermokräfte und der Peltierwärmen an metallischen und elektrolytischen festen Leitern.

Auch der den Kristallbau bearbeitende Forscher wird daher diesen außerordentlich wertvollen Band des Handbuchs der Experimentalphysik nicht entbehren können.

E. Lange, Erlangen.

Karl Chudoba: Die Feldspäte und ihre praktische Bestimmung. VIII u. 54 S., 46 Textfiguren, 4 Tafeln. Stuttgart, Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung (Erwin Nägele), 1932. Pr. geh. RM 5 —, geb. RM 6 —.

Die Feldspäte dürfen wohl als die wichtigste Gruppe gesteinsbildender Mineralien bezeichnet werden. Das ergibt sich schon daraus, daß wir Art und Mengenverhältnis der Feldspäte weitgehend zur Gesteinsklassifikation verwenden. Die Bestimmung der Feldspäte ist daher für jeden petrographisch Arbeitenden eine wichtige Angelegenheit, und auch heute noch gilt grosso modo der Ausspruch von A. Michel-Lévy (*Études sur la détermination des feldspaths dans les plaques minces*. Fasc. II, Paris 1896, p. 3/4), daß »man den Wert einer petrographischen Studie einigermaßen beurteilen kann nach der Sorgfalt, die der Autor auf die Bestimmung der Feldspät ein seinen Dünnschliffen verwendet«. Dieses Kriterium streng angewandt, würde leider auch heute noch zu einer ungünstigen Beurteilung vieler petrographischer Arbeiten führen. Da wir aber heute doch wohl annehmen dürfen, daß das Verständnis für die Notwendigkeit zuverlässiger Feldspatbestimmungen überall vorhanden sein sollte, so müssen die immer wieder vorkommenden Fälle, die diesem Problem nicht die genügende Aufmerksamkeit schenken, wohl in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß die nötige Anleitung mangelte. Wohl besitzen wir ausgezeichnete Monographien, wie die von F. Becke (Wien 1906) oder für die Plagioklasse diejenige von L. Duparc und M. Reinhard (Genf 1924), sowie viele Spezialarbeiten. Sie sind aber alle dem Studenten nur schwer zugänglich oder zu teuer, was auch von den Handbüchern von der Art eines Rosenbusch-Mügge gilt. Die Anleitung für den Anfänger, für den Besucher eines mikroskopisch-petrographischen Praktikums, fehlt bis heute, und gerade diese Lücke dürfte durch das vorliegende Büchlein sehr gut ausgefüllt werden. Nach einer kurzen Einleitung über Chemismus und Morphologie der Feldspäte, sowie über ihre allgemeinen optischen Verhältnisse, folgen Kapitel über die Bestimmung der Alkalifeldspäte und der Plagioklase, wobei die letzteren naturgemäß den größeren Raum einnehmen. Für die Plagioklase werden folgende Methoden ausführlich besprochen: Bestimmung nach der Lichtbrechung, Auslöschungsschiefe auf P und M , Schnitte der symmetrischen Zone, einschließlich der Schnitte $\perp PM$, Schnitte von Doppelzwillingen nach dem Albit- und Karlsbadergesetz (wobei die von Köhler 1925 neu berechneten Kurven gegeben werden), Schnitte $\perp n_r$ und $\perp n_a$. Nicht erwähnt wird die Methode des »égale clairement commun« auf M für zonar stratierte Plagioklase. Dies geschieht wohl mit Absicht, um den Anfänger nicht zu verwirren. Nicht erwähnt werden auch die konoskopischen Methoden, deren Bedeutung seit der Ausbreitung der Universalmethoden stark zurückgegangen ist. In

methodisch und didaktisch sehr glücklicher Weise erfolgte für jede der behandelten Methoden eine Unterteilung in die Abschnitte Wesen der Methode, Kennzeichen der Schnitte, Verwendbarkeit der Methode, Kontrolle der Bestimmung. Diese Anordnung des Stoffes ist sicherlich dazu angetan, die verständnisvolle Anwendung zu fördern. Vielleicht wäre ein genauerer Hinweis auf die mit den behandelten Methoden überhaupt erzielbare Genauigkeit am Platze gewesen.

Von den Universalmethoden sind nur diejenigen berücksichtigt, die Anpassungen der oben behandelten klassischen Methoden an die Möglichkeiten des U-Tisches darstellen, also die »Zonenmethode« (A. Rittmann 1929) und ihre Ausgestaltung für saure Plagioklase (Ebert 1931), sowie die Methode der Doppelzwillinge nach dem Albit- und Karlsbadergesetz in ihrer Anpassung an den U-Tisch (Chudoba 1931). Die eigentlichen U-Tisch-Methoden sind nicht behandelt; dies mit Recht, da man ja hierfür über die ausgezeichneten Anleitungen von Duparc-Reinhard (1924), Berek (1924) und Reinhard (1931) verfügt. Daß derjenige, der sich in ernsthafter Weise mit Feldspäten beschäftigt, diese Technik beherrschen muß, darüber besteht heute wohl kein Zweifel mehr. Alles in allem handelt es sich um ein sehr brauchbares Büchlein, das sein Ziel sicherlich erreichen wird, nämlich dem Studenten ein Führer zur exakten Feldspatbestimmung zu sein, und dadurch mitzuhelfen, daß die ungenügenden Feldspatbestimmungen in Zukunft endlich aus der Literatur verschwinden.

Die Ausstattung ist sehr gut; nach der Meinung des Referenten ist des Guten sogar zu viel getan worden. Warum müssen die Diagramme auf Tafel II—IV auf teures Kunstdruckpapier gedruckt werden, während die nach Bedeutung und Ausführung analogen Fig. 31, 34, 36, 37, 39, 46 in den Text eingedruckt werden konnten? Wäre es in diesen Zeiten, wo jedermann seine Bücherkäufe auf das Nötigste einschränken muß, nicht angebrachter, auf unnötigen Luxus zu verzichten und den Preis dafür so niedrig anzusetzen, daß sich auch Studenten das Büchlein leisten können, da es doch in erster Linie für sie geschrieben ist?

Conrad Burri, Zürich.

Autorenregister zu Band 84.

- | | |
|---|--|
| <p>Albright, J. G., 150—158.</p> <p>Bijvoet, J. M., siehe Nieuwenkamp, W.</p> <p>Brindley, G. W., 169—171.</p> <p>Büssem, W. und Gottfried, C., 317.</p> <p>Chrobak, Ludwik, 475—477.</p> <p>Colby, M. Y. and La Coste, L. J. B., 299 bis 309.</p> <p>Corey, Robert B. and Wyckoff, Ralph W. G., 477.</p> <p>Cox, Ernest Gordon, 45—48.</p> <p>Curti, R. siehe Ferrari, A.</p> <p>Delaunay, B., 109—149.</p> <p>Dickinson, B. N. siehe Hoard, J. L.</p> <p>Faber, W. 408—435.</p> <p>Feitknecht, W., 173.</p> <p>Ferrari, A. e. Curti, R., 8—13.</p> <p>Gottfried, C., 172.</p> <p>Gottfried, C. und Schusterius, C., 65—73.</p> <p>Gottfried, C. siehe Büssem, W.</p> <p>Hartwig, W. und Johnsen, A., 14—19.</p> <p>Heesch, H., 399—407.</p> <p>Hendricks, Sterling B., 85—96.</p> <p>Hoard, J. L., 217—230, 231—255.</p> <p>Hoard, J. L. und Dickinson, B. N., 436 bis 441.</p> <p>Hofmann, Wilhelm, 177—203.</p> <p>Hultgren, Ralph siehe Pauling, Linus.</p> <p>Jackson, W. W. siehe Taylor, W. H.</p> <p>Johnsen, A. siehe Hartwig, W.</p> <p>Ketelaar, J. A. A., 62—64.</p> <p>La Coste, L. J. B. siehe Colby, M. Y.</p> <p>v. Laue, M., 1—7.</p> | <p>Laves, F., 256—298.</p> <p>Levin, I. and Ott, Emil, 166—168.</p> <p>Meek, C. A. siehe Taylor, W. H.</p> <p>Mügge, O., 97—108.</p> <p>Nieuwenkamp, W. und Bijvoet, J. M., 49—61.</p> <p>Novák, Jiří, 310—346.</p> <p>Ott, Emil siehe Levin, I.</p> <p>Pauling, Linus, 442—452.</p> <p>Pauling, Linus and Hultgren, Ralph, 204 bis 212.</p> <p>Pauling, Linus and Sherman, J. 213—216.</p> <p>Phillips, F. Coles and Wooster, W. A., 318—319.</p> <p>Reinicke, Richard, 159—165, 468—474.</p> <p>Robertson, J. Monteath, 321—322.</p> <p>Rosicky, V., 323—326.</p> <p>Sauter, Erwin, 453—460, 461—467.</p> <p>Schusterius, C. siehe Gottfried, C.</p> <p>Sherman, J. siehe Pauling, Linus.</p> <p>Shōji, Hikoroku, 74—84.</p> <p>Stenzel, W. und Weerts, J., 20—44.</p> <p>Taylor, W. H., Meek, C. A. and Jackson, W. W., 373—398.</p> <p>Vernadsky, W., 337—372.</p> <p>Weerts, J. siehe Stenzel, W.</p> <p>Wooster, Nora siehe Wooster, W. A.</p> <p>Wooster, W. A. and Wooster, Nora, 327 bis 331.</p> <p>Wooster, W. A. siehe Phillips, F. Coles.</p> <p>Wyckoff, Ralph W. G. siehe Corey, Robert, B.</p> |
|---|--|

**Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 84
besprochen worden sind.**

Chudoba, Karl, 479—480.	Rinne, F., 335.
Dana, E. S. and Ford, W. E., 334.	Sander, B., 335.
Debye, P., 333.	Schiebold, E., 334.
Ebert, L., 478—479.	Schmidt, W., 335.
Fajans, K., 478—479.	Siegbahn, M., 333.
Fowler, R. H., 332.	Simpson, E. S., 333.
Knaggs, I. E., Karlik, B., Elam, C. F., 332.	Tubandt, C., 478—479.
Kraus, E. H. and Holden, E. F., 334.	Walther, J., 336.
Kraus, E. H. and Hunt, W. F., 334.	Weizel, W., 332.
Reinhard, M., 335.	Wyckoff, R. W. G., 334.

Sachregister zu Band 84.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

A.

- Afwillit 172—173.
- Ag 475—477.
- Alumosilikate 337—372.
- Analcim 16.
- Anthracen 321—322.
- Antimonit 177—203.
- β-Arabinose 45—48.
- Arsenolith 16.

B.

- $B_2SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$ 217—230.

C.

- $CaCO_3$ 81—83.
- Cd 26—36.
- Cerussit 299—309.
- Chlorite 353—359.
- $C_6H_4O_6KH$ 8—12.

D.

- Demantoid 16.
- Diamant 16.
- 2,4-Dinitro-4-naphthyl-acetessigsäures Äthyl 312—313.
- 2,4-Dinitro-4-naphthyl-malonsäures Äthyl 311—312.

E.

- Emplektit 177—203.
- Eulytin 16.

F.

- Faserzeolithe 373—398.
- Fe 74—78.
- FeF_3 320—324.
- Flußepat 16.

G.

- Ga 256—298.
- $GdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ 217—230.
- Grossular 16.

H.

- Helvin 16.
- $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ 217—230.
- Hydratzellulose 456—457.

K.

- $KAg(CN)_2$ 231—255.
- Kaliumditartrat 8—12.
- Kaolingruppe 359—372.
- Karbonate 159—166.
- K_2SeBr_6 436—441.
- $KClO_4$ 65—73.
- Kerargyrit 16.

L.	Q.
Li_2SO_4 150—158.	Quarz 97—108.
M.	R.
Manganosit 16.	$RbFe(CN)_6$ 317—318.
Mesolith 384—387.	$RbNO_3$ 213—216.
1-Methyl-5-nitro-8-acetamino-naphthalin 313—314.	Re 40, 42.
4-Methyl-2',4',6'-trinitro-stilben 314—315.	Rotnickelkies 408—435.
Methylen-3,4-dihydroxy-2',4'-dinitro-stilben 315—316.	S.
Mg 39, 42.	Salmiak 16.
$Mg_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$ 217—230.	$SaPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ 217—230.
N.	Senarmontit 16.
Natrolith 374—384.	Skolexit 384—387.
$NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ 217—230.	$\beta\text{-}Sn$ 41, 42.
NH_4ClO_4 65—73.	Sodalith 16.
$Ni_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$ 217—230.	Spinell 16.
$NiSO_4 \cdot 6 H_2O$ 477.	Steinsalz 16.
Nitrate 154—166.	Sulvanit 204—212.
P.	Sylvin 16.
Para-Bromchlorbenzol 85—86, 89—96.	T.
Para-Dibrombenzol $C_6H_4Br_2$ 86—88.	Thomsonit 387—396.
Para-Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$ 88.	W.
$PbBr_2$ 49—61.	Wolfsbergit 177—203.
PbF_2 62—64.	Z.
Periklas 16.	Zinkblende 16.
Plagioklase 323—327.	Zn 37—38, 42.
Pyrop 16.	$\alpha\text{-}Zn(OH)_2$ 173—176.
	ZnS 79—81.
	Zunyit 442—452.

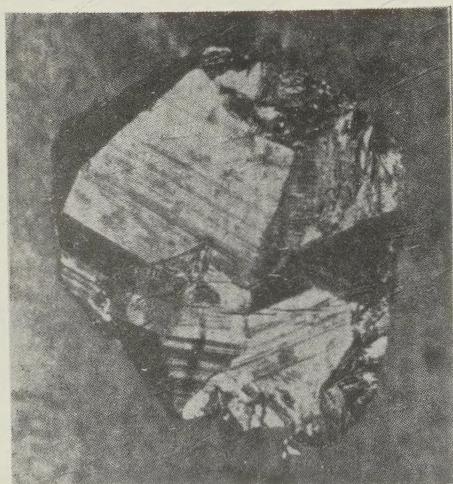


Fig. 1.

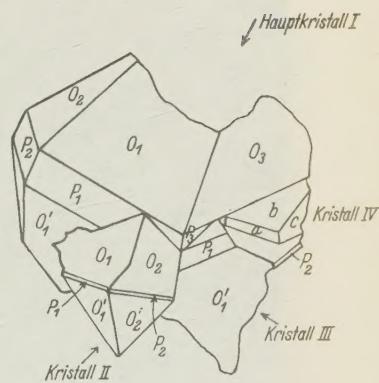


Fig. 1 a.

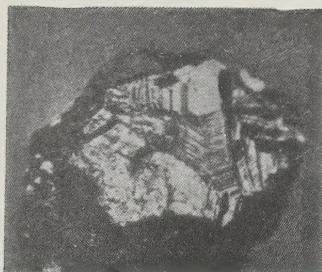


Fig. 2.



Fig. 3.

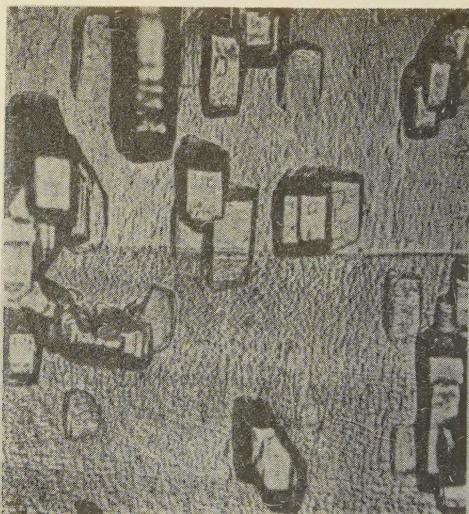


Fig. 4.



Fig. 5 a.



Fig. 5 b.



Fig. 7.

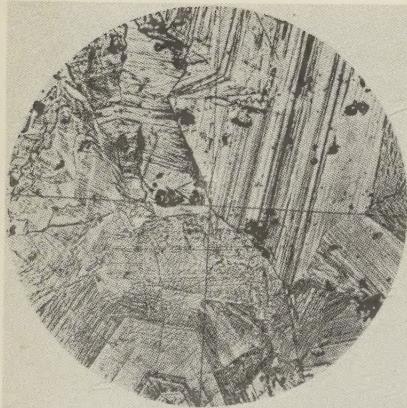


Fig. 8.

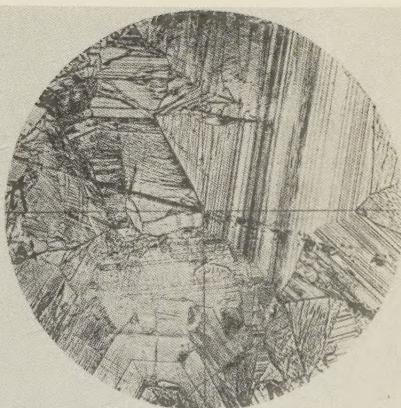


Fig. 9.

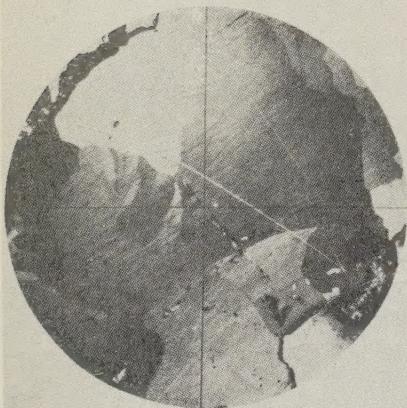


Fig. 10.

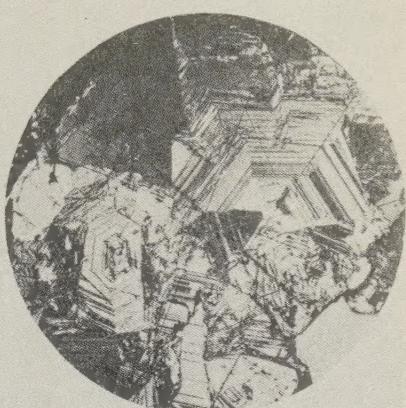


Fig. 11.

